

## 明 細 書

## 熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび熱収縮性ポリエステル系フィルムロール

## 技術分野

本発明は、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび長尺の熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールに関する。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは熱収縮特性に優れている。また、本発明のフィルムロールに巻き取られている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ラベル、袋等の製造工程での不良の発生が少なく、また、収縮加工工程での収縮不足、収縮斑、白化、シワ、歪み、タテヒケ等の不良の発生も極めて少ない。

## 背景技術

従来から、熱収縮性ポリエステル系フィルム（以下、単に「フィルム」ということがある。）は、加熱により収縮する性質を利用して、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種容器を対象として、収縮（集積）包装、収縮ラベル、キャップシール等の目的で広く使用されている（例えば特開平7-138388号）。

特に最近では、リサイクルの観点から、有色のPETボトルの使用が制限されるに伴い、ボトル自体の着色に代えて、ボトル側面の大部分を熱収縮性ポリエステル系フィルム製のラベルで覆うといった需要（所謂フルラベル用途）も増大しつつある。ところが、PETボトルの側面形状は様々であり、任意の高さ位置で外径が変化するため、一つのボトルを被覆する一つのラベルでも、要求される収縮の程度はボトルの高さ位置で異なる。このため、従来品以上に良好な収縮特性を備え、複雑な側面形状のボトルの被覆に使用した場合でも、優れた収縮仕上り性を発揮できる熱収縮性ポリエステル系フィルムが求められている。

さらに、例えば飲料用のPETボトル等では、生産性向上のため、ラベル装着、収縮を

飲料充填ライン中で行う場合が増えている。このような充填ラインは高速であるため、ラベルの装着・収縮も高速となり、収縮が短時間で行われる傾向にある。よって、熱収縮性ポリエステル系フィルムには、高速装着に耐え得る物性や、短時間で高収縮率となる収縮性能が必要となっている。

加えて最近では、PETボトル等の各種容器に用いられるラベルには、これらの容器を補強する作用も期待されつつある。しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られるラベルは、こうした補強作用が満足できるものではなかった。

また、ラベルを被覆収縮させた容器は、高温のままで梱包（箱詰め等）することが多いが、特にフルラベルの場合には、梱包した容器間でラベルが互いに接着（ブロッキング）してしまうといった問題もあった。

この他、熱収縮性フィルムは、製膜工程や後加工工程において、生産性向上の観点から、長尺のフィルムを高速で走行させたり、高速で巻き取ってフィルムロールとされることが望まれており、これに対応し得るようにある程度滑り性が良好であることが求められている。フィルムの滑り性が不十分な場合には、高速での走行や巻き取り時にハンドリング不良が発生する。具体的には、例えば、フィルム走行時にフィルムがガイドロールと接触する箇所では、張力が増大し、フィルム表面に擦り傷が発生したり、ロールに巻き取られたフィルムにシワやニキビ状の欠点（フィルム間に噛み込んだエアが抜けきらずに形成される微小な突起）が発生したりすることがある。

さらに、最近では、容器に充填された内容物（飲料等）が容器外部から入射する紫外線によって変質したり着色したりすることを防止する目的で、上記ラベルを利用することも行われている。従来は、ポリ塩化ビニルを素材とする紫外線カットタイプの収縮フィルムが一般的であったが、上述した理由によりポリ塩化ビニル以外の素材から構成されるものへの要求が高まっている。具体的に要求される紫外線カット性は、内容物に応じて変動するが、例えば、内容物が食品や飲料の場合、360～400nmといった長波長の紫外線によって変質や着色等が起り易いため、このような波長域の紫外線をカットできる特性が望ましい。しかしながら、従来のポリエステル製ラベルでは、このような長波長域の紫外線をカットできるものは無かった。

ところで、ラベル等を製造するには、通常、以下の方法が採用されている。すなわち、原料ポリエステルを連続的に溶融押出し、未延伸フィルムを製造する。次いで、延伸を行って熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得る。このロールからフィルムを繰り出しながら、所望幅にスリットし、再びロール状に巻回する。続いて、各種製品名等の文字情報や図柄を印刷する。印刷終了後は、溶剤接着等の手段でフィルムの左右端部を重ね合わせて接合してチューブを製造する（チュービング工程）。なお、スリット工程と印刷工程は順序が逆の場合もある。得られたチューブを適宜長さに裁断すれば筒状ラベルとなり、この筒状ラベルの一方の開口部を接合すれば袋を製造できる。

そして、上記ラベルや袋等を容器に被せ、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアー等にのせて通過させ、ラベルや袋等を熱収縮させることにより、容器に密着させて、最終製品（ラベル化容器）を得ている。

ところで、この熱収縮工程において、ラベルや袋等１個１個の熱収縮率の変動が大きいと、トンネル内の加熱条件は同じであるため、適正な熱収縮率を示さないラベルや袋等が発生することがある。その結果、収縮不足、収縮斑、シワ、図柄の歪み、タテヒケ等による外観不良を起すため、不良品となって、市場に出荷することができなくなる。通常は、１本のフィルムロールから、同一の最終製品用ラベル、袋等を加工するので、１本のフィルムロールに巻かれたフィルムの熱収縮挙動が大きく変動するような場合には、熱収縮工程での不良率が増大する問題があった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その第１の目的は、良好な収縮仕上り性が得られ、収縮被覆した容器を補強し得る機能を有するフィルムであることを前提に、さらに、良好な耐ブロッキング性を有し、製膜性や加工性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。また、第２の目的は、前記前提に加え、さらに内容物の視認性を確保しつつ容器内容物の紫外線による品質劣化を防止できる機能を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。また、第３の目的は、長尺フィルムが巻回されたロールから熱収縮性ラベル・袋等を製造し、これらを容器に被せて熱収縮させて、ラベル化容器製品を提供するに当たり、長尺フィルムの熱収縮特性のばらつきをな

くすことによって上記のような各工程における数々の問題を解決し、不良品の発生を低減することのできる熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを提供することにある。

#### 発明の開示

上記第1の目的を達成し得た本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、下記 (A) ～ (E) を満足するものである。

(A) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が10～50%、

(B) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が75%以上、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が10%以下、

(C) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料、および最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを10 cm×10 cmの正形状に切り取った試料について、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、それぞれ  $X_0$  (%)、 $X_{10}$  (%) とするとき、下式で示される熱収縮率差  $\Delta X$  (%) が10～20%、

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

(D) 3次元表面粗さ  $S_{\Delta a}$  が0.008～0.04、

(E) 3次元表面粗さ  $SR_z$  が0.6～1.5  $\mu m$ 、

を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

上記第2の目的を果たした第2の発明は、上記要件 (A) ～ (C) に加え、下記要件

(F) 波長380 nmの光線透過率が20%以下、且つ波長400 nmの光線透過率が60%以下および (G) ヘーズが15%以下、を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

上記第3の目的を果たした第3の発明は、長さ1000～6000 mの熱収縮性ポリエ

ステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮ポリエステル系フィルムが、下記要件（a）～（c）を満足するところに特徴を有する。

（a）上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が10～50%である、

（b）要件（a）における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cmの正形状の各試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が75%以上であり、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が10%以下である、

（c）要件（a）における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cmの正形状の各試料と、要件（a）における各試料切り出し部から別途切り出された25cm×25cmの正形状の切り出し片を最大収縮方向に10%熱収縮させた後に10cm×10cmの正形状に切り取った各試料とについて、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、それぞれ $X_0$ （%）、 $X_{10}$ （%）とするとき、全ての試料切り出し部における下式で示される熱収縮率差 $\Delta X$ （%）が10～20%の範囲に収まっている。

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一の共重合ポリエステル、あるいは2以上のポリエステルの混合物を用いて得られるものである。

#### 要件（A）および（B）について

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記（Ａ）および（Ｂ）の条件で測定される熱収縮率が、（Ａ）：１０％以上５０％以下、（Ｂ）：最大収縮方向で７５％以上、最大収縮方向に直交する方向で１０％以下である。このようなフィルムであれば、比較的短時間の処理で高収縮率となる熱収縮性ラベルを提供できる。

通常、熱収縮性フィルム製のラベルを容器等へ被覆収縮させる工程では、上述の熱風トンネルでは、１２０～２００℃程度、風速２～２０ｍ／秒程度の熱風中を２～２０秒程度で通過させて、また、スチームトンネルでは、７５～９５℃程度、圧力０．５～２０ＭＰａ程度のスチーム中を２～２０秒程度で通過させて行う。（Ａ）および（Ｂ）の全ての熱収縮率が、上記範囲を満足するフィルムは、例えば、複雑な側面形状を有するＰＥＴボトル等の容器に対して、その側面の大部分を覆うための熱収縮性ラベルとして使用したり、側面を覆うラベルに部分的に非常に高い収縮率を要求するような側面形状を有する容器用の熱収縮性ラベルとして使用しても（例えばＰＥＴボトル用フルラベルやガラス瓶用フルラベル等に使用しても）、こうした通常行われる収縮条件下で、極めて美しい収縮仕上がり外観を達成できる。

すなわち、（Ａ）の条件で測定される熱収縮率が上記範囲を下回る場合は、低温収縮性が不十分となり、ラベル被覆収縮時の温度を高くする必要が生じて好ましくない。他方、（Ａ）の条件で測定される熱収縮率が上記範囲を超える場合は、例えば、ラベルとしてＰＥＴボトル等に被覆収縮させた場合に、ラベルの飛び上がり（フィルムが急激に収縮することにより上方にずれること）等の不良が生じる傾向にある。（Ａ）の条件で測定される熱収縮率は、１５％以上４０％以下であることが好ましい。

また、（Ｂ）の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率が上記範囲を下回る場合は、例えば、ラベルとしてＰＥＴボトル等に被覆収縮させた場合に、より大きな収縮率が要求される部分（例えばボトルの口部分等）で収縮不足が生じる傾向にある。（Ｂ）の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率は、７８％以上９５％以下であることが好ましい。

さらに、（Ｂ）の条件で測定される最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率（直交方向熱収縮率）が上記範囲を超える場合は、タテヒケによる外観不良が発生する。なお、「タテヒケ」とは、収縮後のラベルの長さが不揃いになることで、ＰＥＴボトル等に被覆収縮させ

た後のラベルの上端縁が下向きに湾曲するラインを描いたり、下端縁が上向きに湾曲するラインを描いたりする外観不良をいう。(B)の条件で測定される直交方向熱収縮率は7%以下であることが好ましい。

#### 要件 (C) について

加えて、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮前のフィルムについて上記 (C) の条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を  $X_0$  (%)、熱収縮前のフィルムを一旦最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムについて、上記 (C) の条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を  $X_{10}$  (%) としたとき、下式で表される熱収縮率差  $\Delta X$  (%) が10%以上20%以下である。

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

上記熱収縮率差  $\Delta X$  が上記範囲内となる熱収縮性ポリエステル系フィルムであれば、被覆容器の補強効果を有する熱収縮性ラベルを得ることができる。

上記熱収縮率差  $\Delta X$  が上記範囲を下回る熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、被覆収縮後の容器の補強効果が不十分となる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、好ましい熱収縮率差  $\Delta X$  は17%以下である。なお、熱収縮率差  $\Delta X$  の下限は、上記熱収縮率  $X_{10}$  が、10%熱収縮させたフィルムを用いて測定される値であるため、10%を下回ることはない。

ちなみに、通常の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、一旦10%熱収縮させた後、再び熱収縮をさせた場合の最終的な熱収縮率（最初の熱収縮率10%と、2回目の熱収縮率との合計）は、熱収縮前のフィルムを同じ熱収縮条件で完全に収縮させてしまった場合の熱収縮率よりも、大きく低下する（すなわち、上記熱収縮率差  $\Delta$  が上記範囲を超えてしまう）。本発明のフィルムでは、後述するように、フィルムに用いられるポリエステルの組成を好適なものとすると共に、フィルムの延伸条件を制御して、上記範囲内の熱収縮率差  $\Delta X$  を確保することとしている。

なお、上記の「最大収縮方向の熱収縮率」とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向および直交方向は、正方形の縦方向または横方向の長さで決められる。熱収縮率 (%) は、10 cm × 10 cm の試料を、(A) の条件で測定さ

れる熱収縮率では  $70^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の温水中に、(B) の条件で測定される熱収縮率では  $85^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の温水中に、(C) の条件で測定される熱収縮率  $X_0$  では  $95^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の温水中に、それぞれ無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向の長さを測定し、下式

$$\text{熱収縮率} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

に従って求めた値である。

また、熱収縮率差  $\Delta X$  の算出に用いられる上記熱収縮率  $X_{10}$  は、以下のようにして測定する。

まず、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを作製する。矩形のフィルムの対向する一組の端部のみ把持し得るように、2つのチャックを対向して有する型を用意する。熱収縮性ポリエステル系フィルムを、最大収縮方向に平行に、正方形または長方形に裁断する。裁断後のフィルムを上記型で固定する。固定は、フィルムの最大収縮方向に直交する両端部をチャックで把持し、且つチャック間のフィルム長さと、型のチャック間距離の比が、 $1 : 0.9$  となるようにフィルムを弛ませて行う。その後、型に固定したフィルムを、 $95^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の温水中に無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$  の水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、引き上げる。このフィルムを型からはずし、付着水を除去して、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを得る。

得られたフィルムから  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  の試料を裁断し、この試料を用いて上記熱収縮率  $X_0$  と同じ方法で熱収縮率  $X_{10}$  を測定し、下式により熱収縮率差  $\Delta X$  を算出する。

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

なお、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムの作製工程から試料裁断工程に入るまでの時間、および試料裁断工程から(C)の条件での熱収縮工程に入るまでの時間は、いずれもできるだけ短時間とすることが望ましい。また、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを試料裁断工程まで保管する場合、裁断した試料を熱収縮工程まで保管する場合は、無緊張状態で、空气中、 $25^{\circ}\text{C}$  以下の環境下に置き、不要な熱収縮が生じないようにする。



要件 (D) について

第1の目的を果たすには、熱収縮性ポリエステル系フィルムの3次元表面粗さ $S \Delta a$ が0.008以上0.04以下であることが望ましい(要件(D))。 $S \Delta a$ をこのような範囲内に制御することで、良好な製膜性や加工性を確保することができる。3次元表面粗さ $S \Delta a$ は、3次元粗さ計(例えば、株式会社小坂製作所製「ET-30K」)によって測定することができる。

3次元表面粗さ $S \Delta a$ は、3次元平均傾斜のことであり、平面視でフィルムの任意の方向に $2 \mu\text{m}$ 間隔で設定した150箇所の各ポイントについて、該方向に直角方向に下記式で定義される平均傾斜 $\Delta a$ を測定し、これら全ポイントでの測定結果を平均したものをいう。例えば、上記150箇所のポイントを、フィルムのTD方向(フィルム製造時の走行方向に直角方向)に取り、フィルムのMD方向(フィルム製造時の走行方向)について平均傾斜 $\Delta a$ を測定すればよい。

$$\Delta a = \frac{1}{L} \int_0^L \left| \frac{d}{dx} f(x) \right| dx$$

[式中、 $f(x)$ は断面曲線を示しており、詳しくは測定方向に設定した座標 $x$ における凹凸の大きさ(平均線よりも高いときを正、平均線よりも低いときを負とする)を意味する。 $L$ は測定長さを示す。]

$S \Delta a$ が小さすぎると、フィルム製造時の走行性が低下し、走行時にフィルム表面に傷がつく虞がある。他方、 $S \Delta a$ が大きすぎると、フィルムの耐破れ性が悪化し、フィルム走行時に白粉が発生して印刷抜けの原因となる。より好ましい $S \Delta a$ の下限は0.01、さらに好ましい下限は0.012である。また、より好ましい $S \Delta a$ の上限は0.035、さらに好ましい上限は0.03である。

要件 (E) について

加えて、第1の目的を果たすには、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの3次元表面粗さ $SR_z$ が $0.6 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。 $SR_z$ をこのような範囲内に制御することで、容器被覆後の耐ブロッキング性を高めることができる。3次元表面粗さ $SR_z$ は、上記 $S \Delta a$ と同様に、3次元粗さ計(例えば、株式会社小坂製作

所製「ET-30K」)によって測定することができる。

3次元表面粗さSR<sub>z</sub>は、3次元十点平均粗さのことであり、平面視でフィルムの任意の方向に2 μm間隔で設定した150箇所の各ポイントについて、該方向に直角方向に重点平均粗さR<sub>z</sub>を測定し、これら全ポイントでの測定結果を平均したものをいう。例えば、上記150箇所のポイントを、フィルムのTD方向（フィルム製造時の走行方向に直角方向）に取り、フィルムのMD方向（フィルム製造時の走行方向）について十点平均粗さR<sub>z</sub>を測定すればよい。

SR<sub>z</sub>が小さすぎると、例えば、フィルムからフルラベルを製造して容器に被覆収縮させ、この被覆容器を高温のままで梱包（箱詰め等）した場合等に、ブロッキングし易くなる。他方、SR<sub>z</sub>が大きすぎると、フィルムの耐破れ性が悪化し、フィルム走行時に白粉が発生して印刷抜けの原因となる。より好ましいSR<sub>z</sub>の下限は0.65 μm、さらに好ましい下限は0.7 μmである。また、より好ましいSR<sub>z</sub>の上限は1.3 μm、さらに好ましい上限は1.0 μmである。

#### 滑剤について

本発明のフィルムでは、滑剤を含有させることで、SΔaおよびSR<sub>z</sub>を上記範囲内に制御する。

上記滑剤としては、無機粒子（無機滑剤）、有機塩粒子、高分子粒子等が挙げられる。無機粒子としては、炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の炭酸アルカリ土類金属塩等）、硫酸塩（硫酸バリウム等の硫酸アルカリ土類金属塩等）、リン酸塩（リン酸リチウム等のリン酸アルカリ金属塩、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等のリン酸アルカリ土類金属塩等）酸化物系粒子（酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム等）、カオリン、タルク、フッ化リチウム等が例示できる。これらの中でも、シリカ（酸化珪素）粒子が好ましい。特に好ましいシリカ粒子は、1次粒子が凝集してできた凝集体である。このようなシリカ粒子は、良好なハンドリング性を有しており、また、透明性の良好なフィルムを得るのに有用である。

有機塩粒子としては、蓚酸塩（蓚酸カルシウム等の蓚酸アルカリ土類金属塩等）、テレフタル酸塩（カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、亜鉛塩、

マンガン塩等) が挙げられる。

高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、(メタ) アクリル酸等のビニル系モノマーの単独または共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂等が挙げられる。特に架橋高分子粒子が好ましい。

これらの滑剤の粒径は、平均粒径で $0.01\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。滑剤の平均粒径が上記範囲を下回ると、 $S\Delta a$ を上記下限値以上とすることが困難となり、滑剤の平均粒径が上記範囲を超えると、 $SR_z$ を上記上限値以下とすることが困難となる。なお、ここでいう滑剤の平均粒径は滑剤メーカーの公称値であり、1次粒子の凝集体を粉砕して粒径を調整した粒子について測定された平均粒径である。

また、滑剤の添加量としては、フィルム全量中、 $0.02$ 質量%以上 $0.5$ 質量%以下、より好ましくは $0.03$ 質量%以上 $0.4$ 質量%以下となるように調整することが推奨される。なお、後述するようにフィルムが複数の層を有する場合には、最表面に位置する2層について、各層ごとに、層全量に対する滑剤の含有量が、 $0.02$ 質量%以上 $0.5$ 質量%以下、より好ましくは $0.03$ 質量%以上 $0.4$ 質量%以下となるように調整すればよい。滑剤の添加量が上記範囲を下回ると、 $S\Delta a$ を上記下限値以上とすることが困難となり、滑剤の添加量が上記範囲を超えると、 $S\Delta a$ を上記上限値以下とすることが困難となる。

なお、滑剤の添加時期は特に限定されないが、重合時に添加したり、押出し機においてポリエステルに添加することが好ましい。

#### 要件 (F) について (紫外線カット性)

第2の目的を達成するには、熱収縮性ポリエステル系フィルムが上記要件 (A) ~ (C) を満足することに加えて、波長 $380\text{nm}$ におけるフィルムの光線透過率が $20\%$ 以下 ( $0\%$ を含む) であり、且つ波長 $400\text{nm}$ の光線透過率が $60\%$ 以下 ( $0\%$ を含む) であることが望ましい。上述した通り、容器の内容物 (食品や飲料等) の変質・着色等は、主に $360\sim 400\text{nm}$ の波長域の紫外線によって生じ得る。そこで本発明のフィルムで

は、380 nmおよび400 nmの波長の光線透過率を上記上限値以下とすることで、良好な紫外線カット性を有し、容器内容物の品質劣化を抑制できる熱収縮性ラベルを提供可能としたのである。

すなわち、波長380 nmの光線透過率および／または波長400 nmの光線透過率が上記上限値を超えるフィルムでは、紫外線による容器内容物の品質劣化を十分に抑制できる熱収縮性ラベルが提供できない。波長380 nmの光線透過率は10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。また、波長400 nmの光線透過率は50%以下であることがより好ましく、30%以下であることが更に好ましい。なお、波長400 nmの光線透過率が小さ過ぎると、フィルムが着色することがある。よって、こうしたフィルムの着色を防止するには、波長400 nmの光線透過率を5%以上とすることが好ましく、10%以上とすることがより好ましく、20%以上とすることが更に好ましい。上記の各光線透過率は、実施例において後述する測定方法によって求められる値である。

#### 要件 (G) について (自然光透過性)

第2の目的を達成するには、熱収縮性ポリエステル系フィルムのヘーズが15%以下、であることが望ましい。より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下である。本発明のフィルムは、上記の如く紫外線カット性に優れると共に、ヘーズが上記上限値以下であるため、自然光（可視光）等に対する透過性に優れており、容器被覆用のラベルに用いた場合に、容器内容物の視認性が良好である。上記ヘーズは、実施例において後述する測定方法によって求められる値である。

#### 紫外線カット剤について

上記の紫外線カット性および自然光透過性は、紫外線カット剤（低分子系紫外線カット剤、高分子系紫外線カット剤、無機系紫外線カット剤等）をフィルムに含有させると共に、紫外線カット剤の種類や含有形態等を適切に選択することで両立することができる。

紫外線カット剤は、熔融状ポリエステルに練り込み、その後、押し出し成形してフィルム化する方法（フィルム化工程）によってフィルム中に含有させることができる（練り込み法）。また、例えば、フィルムに塗布または含浸させる方法によってフィルムに含有させ

てもよいが、練り込みによってフィルムに含有させることがより好ましい。練り込みによれば、紫外線カット層の厚みを厚くでき、フィルムの紫外線カット性を高めることができる。

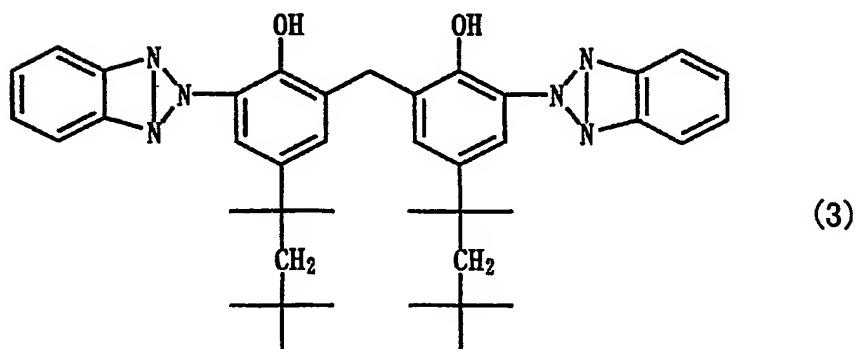
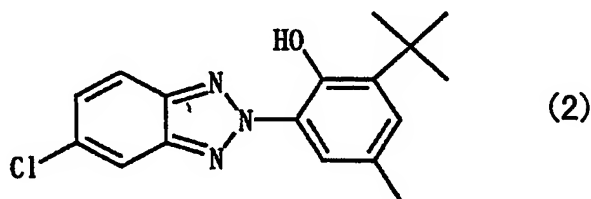
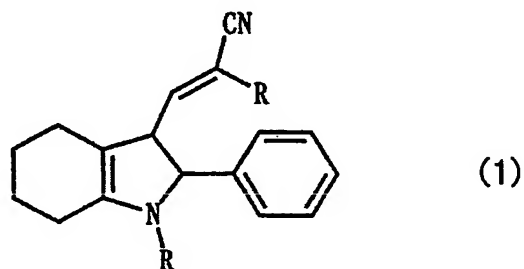
ポリエステル系フィルム中の紫外線カット剤の含有量は、紫外線カット剤の種類に応じて適宜選択できるが、例えば、0.1～50質量%程度、好ましくは0.3～40質量%程度、さらに好ましくは0.5～30質量%程度である。なお低分子系紫外線カット剤を使用する場合、前記使用量の上限はもっと小さくてもよく、例えば上限は、10質量%程度、好ましくは5質量%程度であってもよい。以下、紫外線カット剤の種類に分けてより詳細に説明する。

#### (1) 低分子系紫外線カット剤を用いる場合

低分子系紫外線カット剤は、紫外線を吸収可能な有機系の紫外線カット剤であって、可視光に対する屈折率がポリエステル系フィルムと近似しているため、自然光透過性を低下させる虞がない。しかし低分子系紫外線カット剤は、耐熱性が低い、および／または高温条件下で昇華性がある等の理由により、十分な紫外線カット性が得られない場合がある。例えば、低分子系紫外線カット剤は、溶融状ポリエステルに練り込み、押し出し成形等によってフィルム化する方法（フィルム化工程）によってフィルム中に含有させることが多いものの、上記練り込み時や押し出し成形時に低分子系紫外線カット剤が分解したり、昇華したりするため、フィルムの紫外線カット性が低下したり、製造設備（製膜時に使用するキャストイングロール等）を汚染する場合がある。

そこで本発明では、低分子系紫外線カット剤を用いる場合には、共押出法等によって複数の層（例えば、3層、4層、5層等の3層以上の層）の積層フィルムを形成することとし、表面層を形成しない層（以下、内部層と称する）の一部または全部（好ましくは全部）に低分子系紫外線カット剤を含有させることが望ましい。内部層に低分子系紫外線カット剤を含有させると、少なくとも紫外線カット剤の昇華を防止することができ、フィルム化工程における紫外線カット剤の歩留まりを高めることができる。そのためフィルムの紫外線カット性を高めることができ、また製造設備の汚染を防止できる。なお表面層には紫外線カット剤を含有させてもよく、含有させなくてもよい。

低分子系紫外線カット剤としては、例えば、インドール系紫外線カット剤 [オリエント化学社製「ボナソープ 3901」等の下記式 (1) で表される化合物等]、ベンゾトリアゾール系紫外線カット剤 [チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「チヌビン (登録商標) 326」等の下記式 (2) で表される化合物；旭電化社製「LA-31」等の下記式 (3) で表される化合物等]、ベンゾフェノン系紫外線カット剤、シアノアクリレート系紫外線カット剤、フェニルサリシレート系紫外線カット剤等が挙げられる。



(式中、Rはアルキル基を示す)

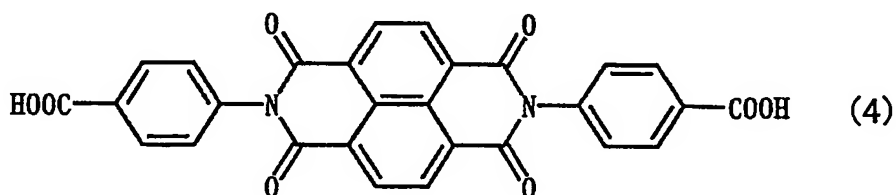
#### (2) 高分子系紫外線カット剤を用いる場合

高分子系紫外線カット剤 (ポリマー系紫外線カット剤) も、上記低分子系紫外線カット

剤と同様に、紫外線を吸収可能な有機系の紫外線カット剤であって、可視光に対する屈折率がポリエステル系フィルムと近似しているため、自然光透過性を低下させる虞がない。また高分子系紫外線カット剤は、上記低分子系紫外線カット剤とは異なり、耐熱性の点で優れている。そのためフィルム化工程における熱分解を防止でき、紫外線カット剤の歩留まりを高めることができる。従って高分子系紫外線カット剤を用いる場合には、単層のポリエステル系フィルムに紫外線カット剤を含有させてもよい。

なお高分子系紫外線カット剤を用いる場合においても、上記低分子系紫外線カット剤を用いる場合と同様に、内部層の一部または全部（好ましくは全部）に紫外線カット剤を含有させてもよい。内部層に紫外線カット剤を含有させると、高分子系紫外線カット剤が昇華性を有する場合であっても、紫外線カット剤の歩留まりを高めることができ、フィルムの紫外線カット性を高めることができる。また製造設備の汚染を防止できる。

高分子系紫外線カット剤としては、種々の慣用の高分子系紫外線カット剤が使用できる。好ましい高分子系紫外線カット剤には、紫外線吸収性モノマー（ナフタリイミド系化合物等）から得られるポリマーが含まれる。例えば、酸成分としてナフタレンジカルボン酸と下記式（４）で表されるナフタリイミド系化合物とを含む共重合ポリエステル（三菱化学株式会社製「ノバペックス（登録商標）U110」等）等が使用できる。



### （３）無機系紫外線カット剤を用いる場合

無機系紫外線カット剤は、紫外線を遮断することによって紫外線をカットすることができる。このカット剤は耐熱性に優れているため、フィルム化工程の歩留まりに優れており、フィルムの紫外線カット性を容易に高めることができる。しかし無機系紫外線カット剤は、

上記有機系紫外線カット剤（低分子系紫外線カット剤、高分子系紫外線カット剤等）とは異なり、可視光に対する屈折率がポリエステル系フィルムと相違しているため、自然光透過性を低下させる虞がある。そこで、無機系紫外線カット剤を用いる場合には、平均粒径が可視光の波長よりも短い微粒子状カット剤を用いる。微粒子状の無機系紫外線カット剤を用いると、自然光透過性を低下させることなく、紫外線をカットできる。

無機系紫外線カット剤の平均粒径は、例えば、100 nm以下、好ましくは70 nm以下、さらに好ましくは40 nm以下である。なお無機系紫外線カット剤の平均粒径は、通常、10 nm以上である。

なお無機系紫外線カット剤を用いる場合においても、上記低分子系紫外線カット剤を用いる場合と同様に、内部層の一部または全部（好ましくは全部）に紫外線カット剤を含有させてもよい。内部層に紫外線カット剤を含有させると、無機系紫外線カット剤が昇華性を有する場合であっても、紫外線カット剤の歩留まりを高めることができ、フィルムの紫外線カット性を高めることができる。

無機系紫外線カット剤としては、チタン系紫外線カット剤（二酸化チタン等）等が挙げられる。

#### 最大熱収縮応力値について

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、最大収縮方向に10%熱収縮した後のフィルムの最大収縮方向の熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5 m/秒の熱風中、試験片幅20 mm、チャック間距離100 mmの条件で測定したとき、最大熱収縮応力値が7 MPa以上であることが好ましい。上記の最大熱収縮応力値が7 MPa以上のフィルムであれば、被覆容器の補強効果がより優れた熱収縮性ラベルを得ることができる。すなわち、上記の最大熱収縮応力値が上記範囲を下回るフィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、被覆容器を補強する効果が低下する傾向にある。上記最大熱収縮応力値は10 MPa以上であることがより好ましく、11 MPa以上であることがさらに好ましい。

なお、上記の最大熱収縮応力値は、以下の方法によって測定される。

[1] 熱収縮性ポリエステル系フィルムから、最大収縮方向の長さが200 mm、幅20 mmの試験片を切り出す。



〔2〕熱風式加熱炉を備えた引張試験機（例えば、東洋精機製「テンシロン」）の加熱炉内を90℃に加熱する。

〔3〕送風を止め、加熱炉内に試験片をセットする。チャック間距離は100mm（一定）とし、試験片のチャック間長さと、チャック間距離が、1：0.9となるように、試験片を弛ませてセットする。

〔4〕加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風（温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風）を再開する。試験片を10%熱収縮させると共に、熱収縮後の熱収縮応力を検出・測定する。

〔5〕チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値（MPa）とする。

#### 厚み分布について

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、厚みがより均一であることが好ましく、フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下式に規定する厚み分布が6%以下であることが推奨される。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100$$

上記の厚み分布は、長さ50cm、幅5cmで、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を10本作成し、それぞれの試験片について、接触式厚み計（例えば、アンリツ株式会社製「KG60/A」）を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力し、出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから上式を用いて厚み分布を算出した後、10本の試験片の厚み分布の平均値を求めることで得られる。

上記厚み分布が6%を超えるフィルムでは、印刷工程で、特に多色の図柄を印刷する際の印刷性が劣り、複数の色を重ね合わせる際にズレが生じ易い。また、本発明のフィルムからラベルを製造するために、溶剤接着してチューブ化加工する場合に、フィルムの接着部分の重ね合わせが困難となる。さらに、上記厚み分布が6%を超えるフィルムでは、フィルム製造工程でロール状に巻き取った際に、部分的な巻き硬度の差が生じ、これに起因するフィルムの弛みやシワが発生して、熱収縮性フィルムとして使用できなくなる場合もある。上記の厚み分布は、5%以下がさらに好ましく、4%以下が特に好ましい。

### 溶融比抵抗値について

さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、275℃での溶融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。このように溶融比抵抗値が小さいと、押出機から溶融押出したフィルムをキャストイングロールで冷却するに際し、ロールに対するフィルムの静電密着性を高めることができる。そのため、冷却固化の安定性を高めることができ、キャストイング速度（生産速度）を向上させることができる。溶融比抵抗値は、 $0.65 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $0.60 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。

また、溶融比抵抗値が低く、静電密着性が高いと、フィルム品質を高めることもできる。すなわち、静電密着性が低い場合には、フィルムの冷却固化が不完全となって、キャストイングロールとフィルムとの間に局部的にエアが入り込み、フィルム表面にピンナーバブル（スジ状の欠陥）が発生する虞があるが、静電密着性に優れると前記ピンナーバブルの発生を低減することができ、フィルム外観を良好なものとすることができる。

加えて溶融比抵抗値が十分に低く、静電密着性が十分に高い場合には、フィルムの厚みを均一化できる。すなわち、キャストイングロールへの静電密着性が低いと、キャストした未延伸フィルム原反の厚みが不均一化し、この未延伸フィルムを延伸した延伸フィルムでは、厚みの不均一性がより拡大されてしまうが、静電密着性が十分に高い場合には、延伸フィルムにおいても厚みを均一化できる。

フィルムの溶融比抵抗値を上記範囲に制御するためには、フィルム中にアルカリ土類金属化合物と、リン含有化合物とを含有させることが望ましい。アルカリ土類金属化合物だけでも溶融比抵抗値を下げるができるが、リン含有化合物を共存させると溶融比抵抗値を著しく下げることができる。アルカリ土類金属化合物とリン含有化合物とを組み合わせることによって溶融比抵抗値を著しく低減できる理由は明らかではないが、リン含有化合物を含有させることによって、異物の量を減少でき、電荷担体の量を増大できるためと推定される。

フィルム中のアルカリ土類金属化合物の含有量は、アルカリ土類金属原子 $M^2$ を基準として、例えば40 ppm（質量基準、以下同じ）以上とすることが好ましく、50 ppm

以上とすることがより好ましく、60 ppm以上とすることがさらに好ましい。アルカリ土類金属化合物の量が少なすぎると溶融比抵抗値を下げるのが困難となる傾向にある。なお、アルカリ土類金属化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまい、むしろ異物生成や着色等の弊害が大きくなる傾向にある。そのため、アルカリ土類金属化合物の含有量は、アルカリ土類金属原子 $M^2$ を基準として、例えば400 ppm以下とすることが好ましく、350 ppm以下とすることがより好ましく、300 ppm以下とすることがさらに好ましい。

フィルム中のリン含有化合物の含有量は、リン原子Pを基準として、例えば10 ppm（質量基準、以下同じ）以上とすることが好ましく、15 ppm以上とすることがより好ましく、20 ppm以上とすることがさらに好ましい。リン含有化合物の量が少なすぎると、溶融比抵抗値を十分に下げることが困難となる場合があり、異物の生成量を低減し得ないこともある。なお、リン含有化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまう。さらにはジエチレングリコールの生成を促進してしまい、しかもその生成量をコントロールすることは困難であるため、フィルム物性が予定していたものと異なる虞がある。そのため、リン含有化合物の含有量は、リン原子Pを基準として、例えば500 ppm以下とすることが好ましく、450 ppm以下とすることがより好ましく、400 ppm以下とすることがさらに好ましい。

アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物でフィルムの溶融比抵抗値を下げる場合、フィルム中のアルカリ土類金属原子 $M^2$ とリン原子Pとの質量比（ $M^2/P$ ）は1.5以上（より好ましくは1.6以上、さらに好ましくは1.7以上）であることが望ましい。質量比（ $M^2/P$ ）を1.5以上とすることによって、溶融比抵抗値を著しく低減できる。なお、質量比（ $M^2/P$ ）が5.0を超えると異物の生成量が増大したり、異物の生成量が増大したり、フィルムが着色したりする場合がある。そのため質量比（ $M^2/P$ ）は、5.0以下とすることが好ましく、4.5以下とすることがより好ましく、4.0以下とすることがさらに好ましい。

上記アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物、アルコキシド、脂肪族カルボン酸塩（酢酸塩、酪酸塩等、好ましくは酢酸塩）、芳香族カルボン酸塩（安息

香酸塩)、フェノール性水酸基を有する化合物との塩(フェノールとの塩等)等が挙げられる。またアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等(好ましくはマグネシウム)が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属化合物には、水酸化マグネシウム、マグネシウムメトキシド、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム等、特に酢酸マグネシウムが含まれる。上記アルカリ土類金属化合物は、単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。

上記リン含有化合物としては、リン酸類(リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等)、及びそのエステル(アルキルエステル、アリールエステル等)、並びにアルキルホスホン酸、アリールホスホン酸およびそれらのエステル(アルキルエステル、アリールエステル等)が挙げられる。好ましいリン化合物としては、リン酸、リン酸の脂肪族エステル(リン酸のアルキルエステル等;例えば、リン酸モノメチルエステル、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノブチルエステル等のリン酸モノ $C_{1-6}$ アルキルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジブチルエステル等のリン酸ジ $C_{1-6}$ アルキルエステル、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル等のリン酸トリ $C_{1-6}$ アルキルエステル等)、リン酸の芳香族エステル(リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等のリン酸のモノ、ジ、またはトリ $C_{6-9}$ アリールエステル等)、亜リン酸の脂肪族エステル(亜リン酸のアルキルエステル等;例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチル等の亜リン酸のモノ、ジ、またはトリ $C_{1-6}$ アルキルエステル等)、アルキルホスホン酸(メチルホスホン酸、エチルホスホン酸等の $C_{1-6}$ アルキルホスホン酸)、アルキルホスホン酸アルキルエステル(メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジメチル等の $C_{1-6}$ アルキルホスホン酸のモノまたはジ $C_{1-6}$ アルキルエステル等)、アリールホスホン酸アルキルエステル(フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル等の $C_{6-9}$ アリールホスホン酸のモノまたはジ $C_{1-6}$ アルキルエステル等)、アリールホスホン酸アリールエステル(フェニルホスホン酸ジフェニル等の $C_{6-9}$ アリールホスホン酸のモノまたはジ $C_{6-9}$ アリールエステル等)等が例示できる。特に好ましいリン含有化合物には、リン酸、リン酸トリアルキル(リン酸トリメチル等)が含まれる。これらリン含有化合物は単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。

フィルムの溶融比抵抗値をさらに下げするためには、上記アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物に加えて、フィルム中にアルカリ金属化合物を含有させることが望ましい。アルカリ金属化合物は、単独でフィルムに含有させても溶融比抵抗値を下げることはできないが、アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物の共存系に追加することで、溶融比抵抗値を著しく下げることができる。その理由については明らかではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、およびリン含有化合物の三者で錯体を形成することによって、溶融比抵抗値を下げているものと推定される。

フィルム中のアルカリ金属化合物の含有量は、アルカリ金属原子 $M^1$ を基準にして、例えば、0 ppm（質量基準、以下同じ）以上とすることが好ましく、5 ppm以上とすることがより好ましく、6 ppm以上とすることがさらに好ましく、7 ppm以上とすることが特に好ましい。なお、アルカリ金属化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまい、さらには異物の生成量が増大する。そのためアルカリ金属化合物の含有量は、アルカリ金属原子 $M^1$ を基準にして、例えば、100 ppm以下とすることが好ましく、90 ppm以下とすることがより好ましく、80 ppm以下とすることがさらに好ましい。

上記アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、脂肪族カルボン酸塩（酢酸塩、酪酸塩等、好ましくは酢酸塩）、芳香族カルボン酸塩（安息香酸塩）、フェノール性水酸基を有する化合物との塩（フェノールとの塩等）等が挙げられる。またアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等（好ましくはナトリウム）が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属化合物には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等、特に酢酸ナトリウムが含まれる。

アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物（および必要に応じてアルカリ金属化合物）の添加時期は特に限定されず、ポリエステル重合時におけるエステル化反応前、エステル化中、エステル化終了から重合工程開始までの間、重合中、および重合後のいずれの段階であってもよいが、好ましくはエステル化工程の後の任意の段階、さらに好ましくはエステル化終了から重合工程開始までの間である。エステル化工程の後にアルカリ土類金

属化合物、リン含有化合物（および必要に応じてアルカリ金属化合物）を添加すると、それ以前に添加する場合に比べて異物の生成量を低減できる。

#### ポリエステル組成について

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとして有する。

エステルユニットにおいて多価カルボン酸成分を形成するための多価カルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸類；脂環式ジカルボン酸類；等、およびこれらのエステル形成誘導体等が挙げられる。

なお、上述の脂肪族ジカルボン酸類を用いる場合は、フィルムの多価カルボン酸成分 100 モル%中、脂肪族ジカルボン酸成分が 3 モル%未満であることが好ましい。詳細は後述するが、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、耐破れ性、強度、耐熱性等を発揮させるために、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成ユニットとすることが望ましい。よって、フィルム中の多価カルボン酸成分はテレフタル酸が主体となることが推奨されるが、脂肪族ジカルボン酸成分量が 3 モル%以上であるフィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、容器への高速装着に耐え得るだけの剛性（フィルムの腰）が得られないことがあり、好ましくない。

また、3 価以上の多価カルボン酸類（例えば、トリメリット酸やピロメリット酸、およびこれらの無水物等）は用いないことが好ましい。これらの多価カルボン酸成分を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、十分な熱収縮率が得られ難くなる場合がある。

エステルユニットにおいて多価アルコール成分を形成するための多価アルコール類としては、エチレンテレフタレートユニットを形成するため、エチレングリコールが用いられる。その他、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、ダイマージオール、ビス

フェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、等も併用可能である。

本発明のフィルムでは、炭素数3～6のジオール（例えばプロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサジオール等）のうち1種以上や、1，4-シクロヘキサンジメタノールを用いて、ガラス転移温度（ $T_g$ ）を60～75℃に調整したポリエステルを使用することが好ましい。

特に、上記の各熱収縮率の確保、収縮仕上り外観の向上、および容器補強効果確保の点で、ネオペンチルグリコールを併用したポリエステルを用いることが望ましい。フィルムの多価アルコール成分100モル%中、ネオペンチルグリコール成分量は15モル%以上、好ましくは18モル%以上であって、27モル%以下、好ましくは25モル%以下であることが推奨される。また、ネオペンチルグリコール以外の炭素数3～6のジオールを用いる場合では、フィルムの多価アルコール成分100モル%中、これらのジオール成分が3モル%以上、好ましくは5モル%以上であって、15モル%以下、好ましくは13モル%以下であることが望ましい。この他、1，4-シクロヘキサンジメタノールを用いる場合では、フィルムの多価アルコール成分100モル%中、1，4-シクロヘキサンジメタノール成分量は15モル%以上、好ましくは18モル%以上であって、27モル%以下、好ましくは25モル%以下とすることが推奨される。

なお、上記例示の好適な多価アルコール類を除く炭素数8個以上のジオール（例えばオクタンジオール等）や、3価以上の多価アルコールは用いないことが好ましい。これらのジオール成分や多価アルコール成分を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、十分な熱収縮率が得られ難くなる場合がある。

また、多価アルコール類ではないが、 $\epsilon$ -カプロラクトンに代表されるラクトン類も一部使用してもよい。ラクトン類は、開環して両端にエステル結合を有するユニットとなる。

フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等を考慮すれば、熱収縮性ポリエステル系フィルムの構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上となるように選択することが好ましい。従って、多価カルボン酸成分100モル%中、テレフタル酸成分（テレフタル酸またはそのエステルからなる成分）を50モル%以上、多価アルコール成分100モル%中、エチレングリコール成分を50モル%以上、とすることが

好ましい。エチレンテレフタレートユニットは、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。

#### ポリエステル製造方法について

熱収縮性ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルは常法により熔融重合することによって製造できるが、多価カルボン酸類と多価アルコール類とを直接反応させて得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、多価カルボン酸のメチルエステル体と多価アルコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法等が挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして0.3～1.3 dl/gのものが好ましい。

重合触媒としては、慣用の種々の触媒が使用でき、例えば、チタン系触媒、アンチモン系触媒、ゲルマニウム系触媒、スズ系触媒、コバルト系触媒、マンガン系触媒等、好ましくはチタン系触媒（チタニウムテトラブトキシド等）、アンチモン系触媒（三酸化アンチモン等）、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウム等）、コバルト系触媒（酢酸コバルト等）等が挙げられる。

また、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等をフィルム原料に添加してもよい。

ポリエステルフィルムは、後述する公知の方法で得ることができるが、熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、複数の成分をフィルム中に含有させる手段としては、共重合を行ってこの共重合ポリエステルの単独使用する方式と、異なる種類のホモポリエステルあるいは共重合ポリエステルのブレンドする方式がある。

共重合ポリエステルの単独使用する方式では、所定の組成の多価アルコール類と、所定の組成の多価カルボン酸類とから得られる共重合ポリエステルを用いればよい。一方、異なる組成のポリエステルのブレンドする方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、好ましく採用することができる。

ブレンド法では、具体的には、T<sub>g</sub>の異なる2種以上のポリエステルのブレンドして使



用することが好ましい。ブレンドするポリエステルは3種以上であってもよい。

なお、2種以上のポリエステルをブレンドして用いることで、例えば、ポリエステル同士が相溶せず、フィルムが白化する等のトラブルが懸念される。しかし、通常は、後述するフィルム押出工程において、加熱されることでエステル交換反応が生じ、フィルムに含まれるポリエステルが共重合ポリエステルとなる結果、上記の白化等のトラブルは回避されることが判明している。こうしたエステル交換反応による共重合体化は、例えば、 $T_g$ の異なる2種以上のポリエステルブレンドから得られるフィルムについて、公知の方法で測定した $T_g$ が単一の値となることから確認できる。

#### 熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法

具体的なフィルムの製造方法としては、原料ポリエステルチップをホップドライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、押出機を用いて200～300℃の温度でフィルム状に押し出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料チップをベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押し出す。押出しに際してはTダイ法、チューブラ法等、既存のどの方法を採用しても構わない。押出し後は、急冷して未延伸フィルムを得る。ここでいう未延伸フィルムには、製造工程でのフィルム送りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれる。

本発明のフィルムは、単一の層からなるフィルムでもよいが、2以上の層（例えば、2層、3層、4層等）を積層した積層フィルムであってもよい。積層フィルムとする場合には、各層に同じ組成のポリエステルを採用してもよいが、層毎に異なる組成のポリエステルを用いることも好ましい。また、3層とする場合では、両外層に同一の組成のポリエステルを用い、中心層に他の組成のポリエステルを用いる構成とすることも推奨される。このような積層フィルムとする場合の積層方法は特に限定されないが、例えば、公知の共押出法等により、上記の未延伸フィルムを得る方法が採用可能である。

なお、上述したように、上記押出機とキャストイングロールの間に電極を配設し、電極とキャストイングロールとの間に電圧を印加し、静電氣的にフィルムをロールに密着させることも、フィルムの厚み分布の均一化を図る点で推奨される。

上記未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。延伸処理は、上記キャストイングロール

等による冷却後、連続して行ってもよいし、冷却後、一旦ロール状に巻き取り、その後行ってもよい。なお、最大収縮方向がフィルム横（幅）方向であることが、生産効率上、実用的であるので、以下、最大収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦（長手）方向とする場合も、下記方法における延伸方向を  $90^\circ$  変える等、通常の操作に準じて延伸することができる。

熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させ、上記上限値以下とすることに着目すれば、テンター等を用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行うことが好ましく、この予備加熱工程では、熱伝導係数が  $0.00544 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  ( $0.0013 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ) 以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が  $T_g + 0^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$  の範囲内のある温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

横方向の延伸は、 $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$  の範囲内の所定温度で行う。なお、本発明のフィルムにおいて、上記（A）および（B）の熱収縮率、および熱収縮率差  $\Delta$  を上記範囲内とし、さらには上記最大熱収縮応力値を上記範囲内とするには、延伸を2段階以上に分けて行えばよい。以下、2段階で延伸する場合を例にとって説明する。

まず、1段階目の延伸を行う。延伸倍率は、未延伸フィルムに対して4.4倍以上6.0倍以下、好ましくは4.8倍以上5.5倍以下とする。1段階目の延伸温度は、上記の温度（ $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$  の範囲内の所定温度）とする。

次に、フィルムを延伸方向に緊張させた状態で熱固定を行うことが好ましい。その際の緊張率は、1段階目の延伸後のフィルムに対して1%以上6%以下、好ましくは2%以上5%以下とすることが推奨される。また、熱固定温度は、1段階目の延伸温度と同じにするか、上記の温度範囲内で、1段階目の延伸温度よりも1～5℃程度低くし、熱固定時間は0.5秒以上5秒以下、好ましくは1秒以上3秒以下とすることが望ましい。

次に、2段階目の延伸を行う。延伸倍率は、熱固定後（熱固定を実施しない場合は1段階目の延伸後）のフィルムに対して1.1倍以上1.5倍以下（好ましくは1.3倍以下）とする。2段階目の延伸温度は、熱固定温度と同じにするか、上記の温度範囲内で、熱固定温度よりも1～5℃程度低くすることが好ましい。

その後、好ましくはフィルムにわずかに緊張をかけつつ、冷却して熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。冷却時の緊張率は、2段階目の延伸後のフィルムに対して、0.1～3%とすることが好ましい。

なお、延伸の工程を3段階とする場合には、2段階目の延伸と3段階目の延伸の間に上記熱固定工程を入れることが望ましい。熱固定工程の条件は、上記の熱固定条件に準じて決定すればよい。また、3段階目の延伸条件も、上記2段階目の延伸条件に準じて決定すればよい。

フィルムの熱収縮率制御等の観点からは、延伸の段階数は多い方が好ましいが、あまり段階数が多過ぎる場合、工業生産における延伸設備の設計が困難となるため、6段階以下、好ましくは4段階以下とすることが望ましい。

この横延伸工程においては、フィルム表面温度の変動を小さくすることのできる設備を使用することが好ましい。すなわち、延伸工程には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程等があるが、特に、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であることが好ましく、平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であればさらに好ましい。フィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理されることになって、熱収縮挙動やその他の物性が均一化するためである。

延伸の方法としては、テンターでの横1軸延伸ばかりでなく、縦方向に1.0倍～4.0倍、好ましくは1.1倍～2.0倍の延伸を施してもよい。このように2軸延伸を行う場合は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸においては、延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横等のいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは2軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程等において、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

上記のフィルム表面温度の変動を小さくできる設備としては、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御するためにインバーターを取り付け、風速の変動を抑制できる設備

や、熱源に500kPa以下(5kgf/cm<sup>2</sup>以下)の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備等が挙げられる。

延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は、0.00377J/cm<sup>2</sup>・sec・°C(0.0009カロリー/cm<sup>2</sup>・sec・°C)以上とすることが好ましい。0.00544~0.00837J/cm<sup>2</sup>・sec・°C(0.0013~0.0020カロリー/cm<sup>2</sup>・sec・°C)がより好ましい。

#### 熱収縮性ポリエステル系フィルムロールについて

本発明には、1000~6000mの長さの熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻回したロールも含まれる。

本発明者等は、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールからラベルや袋等を製造する工程や、熱収縮工程で起きる種々の不具合について検討した結果、これらの不良は、フィルムの原料ポリエステルがホモポリエステルではなく、共重合やブレンドによって得られる主たる構成ユニット以外に副次的な構成ユニットを含むポリエステルの場合に発生し易いことを見出した。すなわち、長尺フィルムにおいてポリエステルの組成変動が発生し、これが熱収縮挙動の変動の一要因になっていると考えられた。そして、本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムロールであれば、組成変動や熱収縮挙動の変動が小さいため、上記の不具合を起こさないことを見出したのである。

本発明のロールには、1000m以上のフィルムが巻回されているが、これは、本発明によれば1000m以上の長尺フィルムでも、均一な熱収縮特性を有するフィルムを得られるからである。なお、6000mを超えるフィルムでは、ロール状にしたときに大きすぎて取り扱いにくくなる。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールに巻回されている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、要件(a)~(c)を満足するものでなければならない。

#### 要件(a)について

要件(a)は、ロールに巻回されているフィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第

2端部としたとき、上記第2端部からその内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部からその内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が10～50%であるというものである。

まず、上記要件(a)の「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」の意味について説明する。「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」とは、フィルム製造時に製膜工程や延伸工程が安定して行われて、フィルム物性がほぼ均一状態を示す領域である。本発明では、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されているときに得られた長尺フィルムにおいて、ポリエステルの組成や熱収縮特性を、従来レベルよりも高度に均一化することを技術思想としている。実操業上は、フィルム製造中に、フィルムの組成が原料供給方法や製膜条件によって変動することがあるが、本発明では、原料供給量や製膜条件が不安定なときに得られたフィルムにまで均一化を要求するものではない。このため、均一化を要求する特性を評価するときのサンプリングは、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されている領域、すなわち「定常領域」においてのみ行うことを前提条件とした。

従って、例えば、ロールの巻き始めから10m程度が定常運転されていない時のフィルムであれば、この部分からはサンプリングせず、巻き始めから10m目をフィルムの第1端部としてサンプリングする。

前記定常領域（定常運転領域）の数は、通常、一本のフィルムロール当たり1箇所（フィルムロール全体に亘って1箇所）である。ただし、製造状況によっては複数箇所に存在するような場合もあり得るので、この場合は定常領域のみからサンプリングする。前記定常領域は、例えば、後述する方法で85℃におけるフィルムの最大収縮方向の熱収縮率を測定することによって評価できる。すなわち、熱収縮率が20%程度以内の幅（複数のサンプルの熱収縮率の最大値と最小値との差が20%程度以内）となっているところを定常領域であると見ればよい。

続いて、サンプリングの方法を説明する。1本のロールに巻かれていたフィルムについて、上記定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部からその内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部からその内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けることにより、フィルムの定常領域の全長に亘って略等間隔に試料を選択する。なお、「約100m毎」というのは、 $100\text{m} \pm 1\text{m}$ 程度のところで試料を切り出しても構わないという意味である。

上記サンプリング方法をより詳細に説明する。例えば、全長が定常領域で、長さが498mの熱収縮性フィルムがロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わり（第2端部）から2m以内までの間で、最初の試料No. 1を切り取る。切り取る面積は測定する物性値に応じて適宜設定される。続いて、最初の試料No. 1を切り取ったところから約100m離れたところで、2番目の試料No. 2を切り取る。同様にして、約200m目で3番目の試料No. 3を、約300m目で4番目の試料No. 4を、約400m目で5番目の試料No. 5を切り取る。ここで、残りは100mよりも短くなるため、6番目（最終）の試料No. 6はフィルムの巻き始め（第1端部）から2m以内のいずれかの部分を切り取る。

本発明の前記要件（a）は、このようにして切り取った $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の正形状の全ての試料を、 $70^{\circ}\text{C}$ の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで $25^{\circ}\text{C}$ の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が $10 \sim 50\%$ であるというものである。このようなフィルムであれば、比較的短時間の処理で高収縮率となる熱収縮性ラベルを提供できる。なお、熱収縮率の測定方法や算出法は（A）の場合と同様である。

（a）の条件で測定される熱収縮率が上記範囲を下回る場合や、超える場合には、前記（A）のときと同様の不都合が起こる。（a）の条件で測定される熱収縮率は、 $15\%$ 以上 $40\%$ 以下であることがより好ましい。

#### 要件（b）について

要件（b）は、上記要件（a）における各試料切り出し部から別途切り出された $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の正形状の各試料について、 $85^{\circ}\text{C}$ の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次

いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が75%以上であり、かつ、全ての試料の前記熱収縮率が前記平均熱収縮率の±5%以内の範囲に収まっている、というものである。

(b)の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率の平均値が小さいと、(B)の場合と同様の不都合が起こる。なお、(b)の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率の平均値は78%以上95%以下であることが好ましい。

また、(b)の要件では、全ての試料の熱収縮率が、平均熱収縮率の±5%以内の範囲に収まっていることも必要である。切り出された全試料について上記(b)の条件で最大収縮方向の熱収縮率を測定し、その平均値がQ(%)で、試料No. 1の熱収縮率を含有率をR1(%)とすると、 $|Q - R1|$  (Q-R1の絶対値)が5(%)よりも小さく、試料No. 2～No. 6についての熱収縮率(%)においても同様に、 $|Q - Rn|$ がいずれも5(%)よりも小さいことが、平均熱収縮率±5%以内の意味である。換言すれば、Rnの最大値RmaxとQとの差と、最小値RminとQとの差のいずれもが±5%以内であれば、上記要件を満足する。

1本のロールに巻回されている熱収縮性フィルムは熱収縮率の変動を小さくすることで、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮挙動の変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程での不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。要件(b)における熱収縮率の変動度合いは、平均値の±3%以内であることがより好ましく、平均値の±2%以内がさらに好ましい。なお、前記した(a)の要件で測定される熱収縮率においても、変動度合いが平均値±5%であることが好ましい。

また、(b)の条件で測定される最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率(直交方向熱収縮率)の平均値は、10%以下であることが好ましい。10%を超える場合は、タテヒケによる外観不良が発生し易くなる。(b)の条件で測定される直交方向熱収縮率の平均値は7%以下であることがより好ましい。また平均値のみならず、全ての試料の測定値が10%以下(より好ましくは7%以下)であることが望ましい。

#### 要件(c)について

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールに巻回されているフィルムは、要件

(c) を満足する必要がある。要件 (c) は、要件 (a) における各試料切り出し部から別途切り出された  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  の正形状の各試料と、要件 (a) における各試料切り出し部から別途切り出された  $25\text{ cm} \times 25\text{ cm}$  の正形状の切り出し片を最大収縮方向に  $10\%$  熱収縮させた後に  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  の正形状に切り取った各試料とについて、 $95^\circ\text{C}$  の温水中に 5 秒浸漬して引き上げ、次いで  $25^\circ\text{C}$  の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、それぞれ  $X_0$  (%)、 $X_{10}$  (%) とするとき、全ての試料切り出し部における下式で示される熱収縮率差  $\Delta X$  (%) が  $10 \sim 20\%$  の範囲に収まっている、

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

というものである。なお、 $X_0$  を測定するための試料と、 $X_{10}$  を測定するための試料は、同じ試料切り出し部から切り出されたものとする。上記熱収縮率  $X_0$ 、 $X_{10}$  は前記 (C) と同様に測定する。

上記熱収縮率差  $\Delta X$  が上記範囲内となるフィルムであれば、被覆容器の補強効果を有する熱収縮性ラベルを得ることができる。上記熱収縮率差  $\Delta$  が上記範囲外の場合は、前記 (C) のときと同様な不具合が生じる。より好ましい熱収縮率差  $\Delta X$  は  $17\%$  以下である。なお、 $\Delta X$  の変動度合いも小さいことが好ましく、 $\Delta X$  の平均値を算出した時に、全ての試料の  $\Delta X$  が、 $\Delta X$  の平均値  $\pm 3\%$  以内となっていることが好ましい。

#### 長尺フィルムのその他の特性について

本発明のフィルムロールでは、前記 (a) の要件のところで説明した各試料切り出し部から切り出された試料について、前記した方法で測定した各試料の最大熱収縮応力値の平均値が  $7\text{ MPa}$  以上であることが好ましい。上記の最大熱収縮応力値の平均値が  $7\text{ MPa}$  以上のフィルムであれば、被覆容器の補強効果がより優れた熱収縮性ラベルを得ることができる。すなわち、上記の最大熱収縮応力値の平均値が上記範囲を下回るフィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、被覆容器を補強する効果が低下する傾向にある。上記最大熱収縮応力値の平均値は  $10\text{ MPa}$  以上であることがより好ましく、 $11\text{ MPa}$  以上であることがさらに好ましい。

また、ロールに巻回されている長尺フィルムにおいては、厚みが均一であることがラベ



ルごとの不良発生防止のために好ましい。従って、各試料切り出し部におけるフィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を前記した方法によって測定し、各試料切り出し部の厚み分布の平均を取った時、厚み分布の平均値が6%以下であることが推奨される。厚み分布の平均値が6%を超えると、前記した不都合が起り得る。上記の厚み分布の平均値は、3%以下がさらに好ましく、2%以下が特に好ましい。

さらに、長尺フィルムにおける溶融比抵抗値は、各試料切り出し部から切り出された試料の平均値で、275℃で $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることも好ましい。

#### 長尺フィルムの製造方法について

次に、全長に亘って均一な組成や熱収縮挙動を示す長尺フィルムの好ましい製造方法を説明する。

前記したように、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮特性と強度等を両立させる観点から、2種以上の種類・組成の異なるポリエステルのブレンドすることが多い。しかし、上記のようなポリエステルブレンドの場合は特に、1本のロールに巻かれるフィルムの組成変動や物性変動が大きくなることが見出されているため、本発明で規定する要件(a)～(c)を満足するフィルムロールを得るには、下記の手法を用いることが好ましい。

##### (1) チップ形状の均一化

ブレンド方式では、通常、組成の異なる複数の原料ポリエステルチップをホッパ内でブレンドした後、押出機内へチップ混合物を導入し、ポリエステルの溶融混練して押出して、フィルム化する。例えば、原料となるポリエステルが3種類ある場合、3個のホッパにそれぞれのポリエステルチップを連続式あるいは間欠式に供給し、必要に応じて緩衝ホッパを介して、最終的には、押出機直前あるいは直上のホッパ（便宜上「最終ホッパ」という）で3種類のポリエステルチップを混ぜながら、押出機の押出量に合わせて原料チップを定量的に押出機に供給してフィルムを形成するのである。ところが、最終ホッパの容量あるいは形状によっては、最終ホッパ内のチップ量が多い場合と残量が少なくなった場合に、最終ホッパから押出機へと供給されるチップの組成が異なってくるという原料偏析の現象が発生していることが本発明者等によって見出された。この問題は、各種ポリエステルチ

チップの形状あるいは比重が異なっている場合、特に、顕著に現れる。その結果、長尺フィルムのポリエステル組成が変動してしまうのである。

従って、使用量の最も多いポリエステルと、このポリエステルとは組成の異なる他のポリエステル1種以上を混合して溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する際に、前記各要件を満足するようなフィルム物性の変動の少ないフィルムを得るためには、フィルムを構成するポリエステルの組成変動を低減する手段として、使用する複数種のポリエステルチップの形状を合わせて、最終ホッパ内での原料偏析現象を抑止することが好ましい。

ポリエステルフィルムの原料チップを製造するには、通常、重合後、溶融状態のポリエステルを重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷した後、ストランドカッターでカットする方法が採用されている。このため、ポリエステルのチップは、通常、断面が楕円形の楕円柱状となる。このとき、使用量の最も多いポリエステルチップに混合される他のポリエステルの原料チップとして、使用量の最も多いポリエステルの原料チップの断面楕円の平均長径 (mm)、平均短径 (mm) および平均チップ長さ (mm) に対して、それぞれ $\pm 20\%$ 以内の範囲であるものを用いれば、上記原料偏析を低減させ得ることを突き止めた。これらの平均値がそれぞれ $\pm 15\%$ 以内の範囲のものを用いることがより好ましい。

チップの大きさに違いがあると、最終ホッパ内をチップの混合物が落下していくときに、小さいチップは先に落下し易いため、最終ホッパ内のチップ残量が少なくなると、大きいチップの比率が多くなって、これが原料偏析の原因になるのである。しかし、上記範囲内のチップを用いることで、これらの原料偏析を低減させることができ、フィルム組成の均一な長尺フィルムを得ることができる。

## (2) ホッパ形状の適正化

フィルムを得るに当たっては押出機が用いられるが、最終ホッパ形状の適正化も、組成が均一な長尺フィルムを得るための好ましい手段である。すなわち、漏斗状ホッパの傾斜角が $65^\circ$ より小さいと、小さいチップのみが先に落下してしまつて、原料偏析の原因になるからである。傾斜角が $65^\circ$ 以上のホッパを用いることで、大きいチップも小さいチ

ップと同様に落とし易くすることができ、内容物（チップ）の上端部が水平面を保ちつつホッパ内を下降していくため、原料偏析の低減に役立つ。より好ましい傾斜角は $70^{\circ}$ 以上である。なお、ホッパの傾斜角とは、漏斗状の斜辺と、水平な線分との間の角度である。最終ホッパの上流に複数のホッパを使用してもよく、この場合、いずれのホッパにおいても、傾斜角を $65^{\circ}$ 以上、より好ましくは $70^{\circ}$ 以上とするとよい。

### （３）ホッパ容量の適正化

ホッパ内での原料偏析を低減する手段として、ホッパの容量を適正化することも好ましい手段である。ホッパの適正な容量としては、押出機の１時間当たりの吐出量の $15\sim120$ 質量％の範囲内である。この吐出量の $15$ 質量％程度以上の容量がホッパにないと原料の安定供給が難しいこと、また大きすぎるホッパでは、原料チップ混合物が長時間に亘ってホッパ内に留まることとなって、その間にチップの偏析が生じるおそれがあること、等が、ホッパ容量を上記範囲内とする理由である。ホッパの容量は押出機の１時間当たりの吐出量の $20\sim100$ 質量％の範囲内がより好ましい。

### （４）微粉体の低減

組成が均一な長尺フィルムを得るためには、使用する原料チップの削れ等により発生する微粉体の比率を低減することも好ましい手段である。微粉体が原料偏析の発生を助長するので、工程内で発生する微粉体を除去して、ホッパ内に含まれる微粉体の比率を低減することが好ましい。含まれる微粉体の比率は、原料チップが押出機に入るまでの全工程を通じて、原料 $100$ 質量％中、 $1$ 質量％以内に制御することが好ましく、 $0.5$ 質量％以内に制御することがさらに好ましい。具体的には、ストランドカッターでチップを製造した後に、篩を通す方法、原料チップを空送等する場合にサイクロン式エアフィルタを通す方法等により、微粉体を除去すればよい。

### （５）延伸工程におけるフィルムの表面温度の均一化

長尺フィルムの熱収縮挙動を変動させる要因には、前述のフィルムを構成するポリエステル成分の組成変動の他に、フィルムを延伸する際の工程変動も挙げられる。すなわち、長尺フィルムの熱収縮率変動を低減するには、フィルムを延伸する工程での温度変動を抑止して、フィルムの表面温度の変動幅をできるだけ低減することが好ましい。

ポリエステルフィルムの場合、テンターを用いて横方向に1軸延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程等がある。特に、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に制御することは、熱収縮挙動の均一化のための好ましい手段である。平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であればさらに好ましい。

予備加熱工程と延伸工程と延伸後の熱処理工程での温度変動は、熱収縮率（最大収縮方向および直交方向）や最大熱収縮応力値の変動に大きく影響を及ぼす。従って、これらの工程でのフィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理されることになって、熱収縮挙動が均一化する。もちろん、緩和処理や再延伸処理工程においても、フィルムの表面温度の変動幅が小さいことが好ましい。

フィルム表面温度の変動を小さくするには、前記したように、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御できるようにインバーターを取り付けた風速変動抑制設備を用いたり、熱源に $500\text{ kPa}$ 以下（ $5\text{ kgf/cm}^2$ 以下）の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備等を用いるとよい。

任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅とは、例えば延伸工程に入ってから2m経過したところで、フィルム製造中、連続的にフィルム表面温度を、例えば赤外式の非接触表面温度計で測定した場合の変動幅をいう。1ロール分のフィルム製造が終了した時点で、平均温度が算出できるので、フィルム表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であれば、フィルムの定常領域の全長に亘って同条件で延伸されていることとなり、熱収縮挙動の変動も小さくなる。

長尺フィルムの組成を均一化して、熱収縮挙動の変動を抑えるためには、上記手段（1）～（5）の全てを採用することが好ましい。従って、手段（4）によって微粉体を低減し、手段（1）に規定されるサイズの原料チップを用い、手段（2）の傾斜角が $65^{\circ}$ 以上で、かつ容量が手段（3）を満足するホップを用いて、各原料チップを混合した後、連続的に押出機へ定量供給し、吐出量を制御しながら、フィルムを製膜し、手段（5）によって精密に温度管理された状態で延伸工程を行うことが望ましい。なお、原料チップは予め混合

した後、いくつかの中間（緩衝）ホッパを介して、最終ホッパおよび押出機に供給してもよい。複数種の原料チップを混合する際には、原料チップを連続的に定量供給できる装置を用いてホッパ内で混合する方法、あるいは、ブレンダー等を使用して事前に混合する方法等があるが、後者の場合には、混合物の排出時に原料偏析が発生しないように、原料チップサイズ等に留意することが好ましい。

本発明における熱収縮性ポリエステル系フィルムロールのフィルムは、長さ1000～6000mであるが、幅は0.2m以上であることが好ましい。幅が0.2mに満たないフィルムのロールは、工業的に利用価値の低いものであり、また、長さ1000mに満たないフィルムのロールは、フィルムの巻長が少ないために、フィルムの全長に亘る組成や熱収縮挙動の変動が小さくなるので、本発明の効果が発現しにくくなる。熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの幅は0.3m以上がより好ましく、0.4m以上がさらに好ましい。

フィルムロールの幅および巻長の上限は特に制限されるものではないが、取扱いのしやすさから、一般的には幅1.5m以下、巻長は例えば6000m以下が好ましい。また、巻取りコアとしては、通常、3インチ、6インチ、8インチ等のプラスチックコア、金属製コアあるいは紙管を使用することができる。

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを構成するフィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、10～200 $\mu$ mが好ましく、20～100 $\mu$ mがより好ましく、20～60 $\mu$ mがさらに好ましい。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いて得られる熱収縮性ラベルは、PETボトル等のフルラベル（部分的に高収縮率が要求されるようなラベル）に用いても、良好な収縮仕上り外観を呈することができる。また、短時間の処理で高収縮率となり得る。さらに、被覆収縮されたPETボトル等の容器を補強する効果も有する。

本発明のロールに巻回された熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いて得られる熱収縮性ラベルは、上記の優れた熱収縮特性を発揮することができる上に、1個1個のラベルの熱収縮挙動にばらつきがなく、不良の発生率が極めて小さい。

上記熱収縮性ポリエステル系フィルムを熱収縮性ラベルとするには、例えば、収縮前の熱収縮性フィルムロールを、温度・湿度を制御した環境内に所定時間保管した後取り出し、ロールからフィルムを繰り出しながら、公知のチューブ状成形装置を用いて、フィルム片端の片面の端縁から少し内側に接着用溶剤を所定幅で塗布し、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工する。加工したチューブは、一旦平らに潰した状態でロールに巻き取るか、チューブ加工の後、連続して所定長さに裁断して、熱収縮性ラベルとすることができる。

フィルムの接着は、フィルムの一部を溶融させる溶融接着法を採用することも可能であるが、ラベルの熱収縮特性の変動等を抑制する観点からは、溶剤を用いて行うことが好ましい。使用し得る溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；フェノール等のフェノール類；テトラヒドロフラン等のフラン類；1, 3-ジオキソラン等のオキソラン類；等の有機溶剤が挙げられるが、中でも、安全性が高い点で、1, 3-ジオキソランが望ましい。

上記の熱収縮性ラベルは、PETボトル等の容器に装着した後、上述したような公知の熱収縮手段（熱風トンネルやスチームトンネル等）で熱収縮させることができる。

本発明の熱収縮性ラベルを被覆収縮させたPETボトルは、例えば、従来のPETボトルよりも重さが30%程度少ないものであっても、例えば輸送や販売等の際に、従来のPETボトルと同様に取り扱うことができる程度に補強されている。なお、この場合、PETボトルの胴部表面積の75%以上がラベルで覆われていることが好ましい。

例えば、本発明の熱収縮性フィルムから以下のようにして得られるラベルでは、後記方法によって測定されるボトル径変化率が、好ましくは10%以下、より好ましくは7%以下であり、優れた容器補強効果を発揮し得る。

フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1, 3-ジオキソランを $3 \pm 1$  mm幅で塗布し（塗布量： $3.0 \pm 0.3$  g/m<sup>2</sup>）、フィルムの両端部を重ね合わせた後、長さ14 cm、直径6.7 cmのサイズに裁断して円筒状ラベルを得る。質量20.5 gの500 mL丸型PETボトル〔高さ21 cm、中央部（胴部）直径6.5 cm〕に500 mLの

水を充填した後密封し、これに上記の円筒状ラベルを装着して、ゾーン温度 85℃のスチームトンネルを 2.5 秒で通過させてラベルを収縮させる。このようにして得られるラベル被覆ボトルの側面中央部に、東洋精機社製「ストログラフ V10-C」を用いて圧縮モードで 15 kg の荷重を掛けたときのボトル中央部の径 ( $W_1$ ) を測定し、下記式に従ってボトル径変化率 (%) を求める。

$$\text{ボトル径変化率 (\%)} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$$

ここで、 $W_2$  は、荷重を掛ける前のボトル中央部の径である。

なお、上記ボトル径変化率が 10% を超えるようなラベルでは、例えば自動販売機内でラベル被覆ボトルが落下した場合に、容器が変形し易く、詰まり等の原因となることがあるため、好ましくない。

以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

#### (1) 熱収縮率

フィルムを 10 cm × 10 cm の正方形に裁断し、下記 (A)、(B) および (C) の温度の温水中に、無荷重状態で 5 秒浸漬して熱収縮させた後、25℃ ± 0.5℃ の水中に 10 秒浸漬させ、水中から引き出して試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求める。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

ここで、(A) : 75℃ ± 0.5℃, (B) : 85℃ ± 0.5℃, (C) : 95 ± 0.5℃ である。最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とする。

#### (2) 熱収縮率差

矩形のフィルムの対向する一組の端部のみ把持し得るように、2つのチャックを対向して有する型を用意する。熱収縮性ポリエステル系フィルムを、最大収縮方向に平行に、正方形または長方形に裁断する。裁断後のフィルムを上記型で固定する。固定は、フィルムの最大収縮方向に直交する両端部をチャックで把持し、且つチャック間のフィルム長さと、型のチャック間距離の比が、1 : 0.9 となるようにフィルムを弛ませて行う。その後、

型に固定したフィルムを、 $95^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の温水中に無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、引き上げる。このフィルムを型からはずし、付着水を除去して、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを得る。その後、このフィルムを無緊張状態で、空气中、 $25^{\circ}\text{C}$ 以下の環境下に置き、できるだけ短時間で次の工程に供する。

このフィルムを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形に裁断し、 $95 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の温水中に、無荷重状態で5秒浸漬して熱収縮させた後、 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水中に10秒浸漬させ、水中から引き出して試料の縦および横方向の長さを測定し、上記の熱収縮率算出式に従って最大収縮方向の熱収縮率 $X_{10}$ を求める。また、上記(1)の(C)の温度条件で求められる最大収縮方向の熱収縮率を $X_0$ とする。これらの値から、下記式に従って、熱収縮率差 $\Delta X$  (%)を算出する。

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

### (3) 3次元表面粗さ $S\Delta a$ 、 $SR_z$

試料フィルムの表面を、フィルムのMD方向に沿って触針(測定長: 1 mm、カットオフ値: 0.25 mm)する。触針には、触針式3次元粗さ計(株式会社小坂製作所製「ET-30K」)を用いる(針の半径: 2  $\mu\text{m}$ 、荷重: 30 mg)。この触針によって得られる長さ1 mmの凹凸プロフィールを、2  $\mu\text{m}$ ピッチで500点に分割し、各点の高さを3次元粗さ解析装置(株式会社小坂製作所製「AT-30K」)に取り込ませる。

上記と同様の操作をフィルムのTD方向に2  $\mu\text{m}$ 間隔で、連続的に150回(すなわち、フィルムのTD方向に0.3 mmに亘って)行う。そして、上記解析装置に計算させることにより、 $S\Delta a$ および $SR_z$ を求める。

### (4) 最大熱収縮応力値

最大熱収縮応力値は、加熱炉付き引張試験機(東洋精機株式会社製「テンシロン」)を用いて測定する。熱収縮前のフィルムから、最大収縮方向の長さが200 mmで、幅が20 mmの試料を切り出し、予め $90^{\circ}\text{C}$ に加熱しておいた加熱炉の送風を止め、試料をチャック間距離100 mmとし、試験片のチャック間長さとチャック間距離とが、1:0.9となるように、試験片を弛ませて取り付けした後、速やかに加熱炉の扉を閉め、送風(温度9



0℃、吹き出し速度 5 m/秒の熱風を、奥、左および右の三方向から供給)を開始した時に検出される収縮応力を測定し、測定チャートから 10%収縮後の最大熱収縮応力値 (MPa) を求める。

#### (5) 厚み分布

長さ 50 cm、幅 5 cm で、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を 10 本作成し、それぞれの試験片について、接触式厚み計 (例えば、アンリツ株式会社製「KG 60/A」等) を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力し、この出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから下式を用いて厚み分布を算出した後、10 本の試験片の厚み分布の平均値を求め、フィルムの厚み分布とする。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100$$

#### (6) 溶融比抵抗値

温度 275℃で溶融した試料 (フィルム) 中に一对の電極板を挿入し、120 V の電圧を印加する。その際の電流を測定し、下式に基づいて溶融比抵抗値  $S_i$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を算出する。

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

ここで、 $A$  : 電極の面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $I$  : 電極間距離 ( $\text{cm}$ )、 $V$  : 電圧 (V)、 $i_o$  : 電流 (A) である。

#### (7) 収縮仕上り性

フィルムに東洋インキ製造株式会社製の草色、金色、白色のインキで 3 色印刷し、温度  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $85 \pm 2\%$  に制御した環境内に 250 時間保管した後取り出し、チューブ成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に 1, 3-ジオキソランを  $3 \pm 1 \text{ mm}$  幅で塗布し (塗布量:  $3.0 \pm 0.3 \text{ g/m}^2$ )、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着してチューブとし、平らにつぶした状態で巻き取る。このチューブを裁断して高さ 14 cm、直径 6.7 cm の円筒状ラベルとする。このラベルを、水を充填させた 500 mL 丸型 PET ボトル [高さ 21 cm、中央部 (胴部) 直径 6.5 cm] に装着し、フジアステック社製のスチームトンネル (SH-1500-L) 中を、ト

ンネル通過時間 2.5 秒、ゾーン温度 85℃の条件でラベル全量を通過させて、ラベルを収縮させる (n = 20)。収縮仕上りの程度を目視で判断し、収縮仕上り性を 2 段階で評価する。基準は、○：シワ、飛び上がり、収縮不足のいずれも発生なし、×：シワ、飛び上がり、または収縮不足が発生、とする。

#### (8) 容器補強効果

チューブ状成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に 1, 3-ジオキソランを  $3 \pm 1 \text{ mm}$  幅で塗布し (塗布量:  $3.0 \pm 0.3 \text{ g/m}^2$ )、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着してチューブとし、平らにつぶした状態で巻き取る。このチューブを裁断して高さ 14 cm、直径 6.7 cm の円筒状ラベルとする。質量: 20.5 g の 500 mL 丸型 PET ボトル [高さ 21 cm、中央部 (胴部) 直径 6.5 cm] に 500 mL の水を充填した後密封し、これに上記の円筒状ラベルを装着し、その後フジアステック社製のスチームトンネル (SH-1500-L) 中を、トンネル通過時間 2.5 秒、ゾーン温度 85℃の条件でラベル全量を通過させてラベルを収縮させる。

このようにして得られたラベル被覆ボトルの側面中央部に、東洋精機社製「ストログラフ V10-C」を用いて、圧縮モードで 15 kg の荷重を掛けたときのボトル中央部の径 ( $W_1$ ) を測定し、下記式に従ってボトル径変化率 (%) を求める。

$$\text{ボトル径変化率 (\%)} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$$

ここで、 $W_2$  は、荷重を掛ける前のボトル中央部の径である。

#### (9) 耐ブロッキング性

上記収縮仕上り性試験によって得られるラベル被覆 PET ボトル全部を、試験直後の高温の状態で、ラベル同士が接触するようにダンボール箱 (3 × 4 = 12 本入り) に順次箱詰めする。このダンボール箱を  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  に制御した室内に 24 時間保管した後取り出し、ラベル同士のブロッキングの程度を 3 段階で評価する。評価基準は、○：ブロッキングなし、△：ブロッキングはあるものの、剥離した際に跡が残らない、×：ブロッキングがあり、剥離すると跡が残る、であり、○および△を合格とする。

#### (10) フィルムの走行性および耐破れ性

フィルムを幅: 100 mm、長さ: 100 m にスリットし、テープ状とする。このテー

ブを巻き取ってロールとした後、このロールからテープを引き出し、0.2m間隔で並ぶ金属製ガイドロールに掛け渡した後、巻き取り用ロールに接続する。その後、テープ全部を速度：100m/分で走行させ、巻き取り用ロールに巻き取る。走行後のテープ表面の擦り傷の量およびガイドロール表面に発生する白粉の量を目視で観察し、下記基準に従って評価する。

[走行性]

1：擦り傷がかなり多い， 2：擦り傷が多い， 3：擦り傷がややあり， 4：擦り傷ほとんどなし， 5：擦り傷発生なし，

[耐破れ性]

1：白粉の発生非常に多い， 2：白粉の発生多い， 3：白粉の発生ややあり， 4：白粉の発生ほぼなし， 5：白粉の発生なし。

合成例1

エステル化反応缶に、多価カルボン酸類としてジメチルテレフタレート100モル%、多価アルコール類としてエチレングリコール100モル%を、多価カルボン酸類に対して2.2倍（モル比）で仕込み、触媒として三酸化アンチモンを、多価カルボン酸類に対して0.04モル%、酢酸マグネシウム四水和物を形成されるポリエステルに対しMg原子換算で81ppmとなるように、同時に仕込み、攪拌しながら230℃まで昇温し、エステル交換反応を120分常圧で行った。エステル交換反応の終了は、所定量のメタノールが留去したところとした。エステル交換反応終了後、トリメチルホスフェートをP原子換算で形成されるポリエステルに対して58ppmとなるように添加し、85分かけて減圧しながら280℃まで温度を上げ、熔融粘度が7000ポイズになるまで約40分重縮合反応を行ってポリエステルAを得た。

合成例2～7

合成例1と同様にして、表1に示すポリエステルB～Gを合成した。なお、合成例2および3では、重合触媒として、三酸化アンチモンをSb原子がポリエステルに対して160ppmとなるように用いて、ポリエステルBおよびCを得た。また、合成例4では、重合触媒としてチタニウムテトラブトキシドをTi原子がポリエステルに対して90ppm

となるように用いてポリエステルDを得た。さらに合成例6では、重合触媒として酢酸コバルト四水和物を、Mg原子がポリエステルに対して20ppmとなるようにし、さらにチタニウムテトラブトキシドを、Ti原子がポリエステルに対して15ppmとなるように用いて、ポリエステルFを得た。合成例7では、重合触媒については合成例1と同様とし、ポリエステルGを得た。

滑剤については、ポリエステルAまたはポリエステルE中に、平均粒径が $1.8\mu\text{m}$ のシリカ（富士シリシア社製「サイシリシア350」）、平均粒径が $0.007\mu\text{m}$ のシリカ、または平均粒径が $5.80\mu\text{m}$ のシリカを、それぞれ0.7質量%添加したマスターバッチを予め製造して、フィルムに添加することとした。上記シリカを配合したポリエステルAまたはポリエステルEの製造は、これらの重合の際に、上記シリカをエチレングリコールに分散させておくことにより行った。ちなみに、後述のフィルムNo. 5（実験5）を除く各フィルム中のシリカは、シリカ配合ポリエステルAにより導入されたものであり、フィルムNo. 5中のシリカは、シリカ配合ポリエステルEにより導入されたものである。

上記合成例1～7で得られたポリエステルA～Gを表1に示す。なお表1中、DMT：ジメチルテレフタレート、DMN：ジメチルナフタレート、EG：エチレングリコール、NPG：ネオペンチルグリコール、BD：1,4-ブタンジオール、CHDM：1,4-シクロヘキサジメタノール、PPG：1,3-プロパンジオールである。

表1

ポリエステル	仕込み組成						
	ジカルボン酸類 (モル%)		2価アルコール類 (モル%)				
	DMT	DMN	EG	NPG	BD	CHDM	PPG
A	100	—	100	—	—	—	—
B	100	—	70	30	—	—	—
C	100	—	60	40	—	—	—
D	100	—	—	—	100	—	—
E	—	100	100	—	—	—	—
F	100	—	70	—	—	30	—
G	100	—	—	—	—	—	100

## 熱収縮性ポリエステル系フィルムについての実験結果

### 実験1

それぞれ別個に予備乾燥したポリエステルA、シリカ配合ポリエステルA、ポリエステルチップBおよびポリエステルDの各チップを表2に示す割合で混合した後、単軸押出機を用いて280℃で熔融押出し（Tダイ）、その後キャストイングロールで急冷して、厚さ260μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを100℃で3秒間予熱した後、テンターで横方向（フィルム幅方向）に延伸した。延伸は、まず、77℃で4.75倍に延伸し（1段階目）、次いで77℃で5秒間、1段階目終了時のフィルム幅に対し3%緊張させ（熱固定）、次いで75℃で、熱固定終了時のフィルム幅の1.1倍に延伸（2段階目）して行った。次いで、2段階目の延伸終了時のフィルム幅に対し、1%の緊張をかけつつ冷却して、厚さ50μmのポリエステルフィルムNo. 1を得た。得られたフィルムの評価結果を表4および5に示す。

### 実験2～7

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260μmの未延伸フィルムを得て、表3に示した条件以外は実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50μmのポリエステルフィルムNo. 2～7を得た。得られた各フィルムの評価結果を表4および5に示す。

### 実験8

両外層および中心層からなる3層の積層ポリエステル系フィルムNo. 8を製造した。この積層ポリエステル系フィルムの中心層には、それぞれ別個に予備乾燥したポリエステルA、ポリエステルCおよびポリエステルDの各チップを表2に示す割合で混合して用いた。また、両外層には、それぞれ別個に予備乾燥したポリエステルA、シリカ配合ポリエステルAおよびポリエステルFの各チップを表2に示す割合で混合して用いた。これらの混合ポリエステルチップを、Tダイを有する単軸押出機を用いて280℃で共押出し、その後キャストイングロールで急冷して、両外層の厚さがそれぞれ65μm、中心層の厚さが130μmの3層構造の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50μmの（両外層の厚

さがそれぞれ12.5  $\mu\text{m}$ 、中心層の厚さが25  $\mu\text{m}$ )の積層ポリエステルフィルムNo. 8を得た。得られたフィルムの評価結果を表4および5に示す。

#### 実験9～11

ポリエステルチップの混合比を表2に示すように変更した他は、実験1と同様にして、厚さ260  $\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表3に示す条件に変更した他は、実験1と同様にして延伸を施し、厚さ50  $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムNo. 9～11を得た。得られたフィルムの評価結果を表4および5に示す。

表2

フィルム No.	層構成		ポリエステル混合組成 (質量部)							シリカ粒子	
			A	B	C	D	E	F	G	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加量 (質量%)
No. 1	単層		15	75	—	10	—	—	—	1.80	0.04
No. 2	単層		10	80	—	10	—	—	—	1.80	0.04
No. 3	単層		15	80	—	5	—	—	—	1.80	0.04
No. 4	単層		15	—	75	10	—	—	—	1.80	0.04
No. 5	単層		—	—	—	15	85	—	—	1.80	0.04
No. 6	単層		15	—	—	—	—	85	—	1.80	0.06
No. 7	単層		15	—	75	—	—	—	10	1.80	0.04
No. 8	3層 積層	中心層	15	—	75	10	—	—	—	—	—
		両外層	15	—	—	—	—	85	—	1.80	0.04
No. 9	単層		40	—	50	10	—	—	—	1.80	0.06
No. 10	単層		15	75	—	10	—	—	—	0.007	1.00
No. 11	単層		15	75	—	10	—	—	—	5.80	0.04

なお、表2において、フィルムまたはフィルムを構成する層にシリカが配合されている場合には、表2中のポリエステルAの量は、ポリエステルAチップ量とシリカ配合ポリエステルAチップ中のポリエステルAの合計量を、表2中のポリエステルEの量は、ポリエステルEチップ量とシリカ配合ポリエステルEチップ中のポリエステルEの合計量を表し

ている。また、「シリカ粒子」は、単層フィルムの場合はフィルム全量に対する含有量を、3層フィルムの場合は、各最外層全量に対する含有量を、それぞれ示している。

表 3

フィルム No.	延伸条件							
	延伸 1 段階目		熱固定			延伸 2 段階目		冷却時の 緊張率 (%)
	倍率 (倍)	温度 (℃)	緊張率 (%)	温度 (℃)	時間 (秒)	倍率 (倍)	温度 (℃)	
No. 1	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 2	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 3	4.75	80	3	80	5	1.1	78	1
No. 4	4.75	78	0	—	—	1.1	78	0
No. 5	4.75	95	3	75	5	1.1	75	1
No. 6	4.75	80	3	75	5	1.1	75	1
No. 7	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 8	4.75	78	3	75	5	1.1	75	1
No. 9	4.75	84	0	—	—	1.1	77	0
No. 10	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 11	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1

表 3 中、1 段階目の延伸時の延伸倍率は、フィルム幅に対する比率、熱固定の際の緊張率は、1 段階目の延伸後のフィルム幅に対する比率、2 段階目の延伸時の延伸倍率は、熱固定後（熱固定を実施しない場合は 1 段階目延伸後）のフィルム幅に対する比率、冷却時の緊張率は、2 段階目の延伸後のフィルム幅に対する比率である。また、フィルム No. 4 および 9 において、熱固定の緊張率「0 %」は、熱固定工程を設けていないことを、冷却時の緊張率「0 %」は、2 段階目の延伸後、緊張をかけずにフィルムを冷却したことを意味する。

表 4

フィルム No.	熱収縮率 (%)			熱収縮率差 Δ X (%)	SΔ a	SRz (μ m)	最大 熱収縮 応力値 (MPa)	収縮 仕上り性	厚み分布 (%)	溶融 比抵抗値 (× 10 <sup>8</sup> Ω・cm)	ボトル径 変化率 (%)
	(A)	(B)									
		最大収縮 方向	直交方 向								
No. 1	50	78	—1	10	0.012	0.74	12	○	0.8	0.32	6.0
No. 2	30	78	—3	11	0.012	0.75	12	○	0.9	0.27	6.1
No. 3	43	78	—3	11	0.011	0.74	14	○	0.7	0.31	5.9
No. 4	30	76	—2	15	0.014	0.79	8	○	1.3	0.32	6.7
No. 5	15	76	2	15	0.013	0.77	10	○	1.0	0.35	6.5
No. 6	13	76	—1	16	0.012	0.75	14	○	0.9	0.31	5.9
No. 7	42	77	1	11	0.012	0.77	11	○	1.1	0.41	6.3
No. 8	45	78	0	10	0.012	0.78	12	○	1.0	0.32	6.0
No. 9	20	70	1	30	0.017	0.88	5	×	2.0	0.55	10.2
No. 10	50	78	—1	10	0.007	0.53	12	○	0.8	0.32	6.0
No. 11	50	78	—1	10	0.037	1.65	12	○	0.8	0.32	6.0



表5

フィルムNo.	耐ブロッキング性	走行性	耐破れ性
No. 1	○	4	5
No. 2	○	4	5
No. 3	○	4	5
No. 4	○	4	5
No. 5	○	4	5
No. 6	○	4	5
No. 7	○	4	5
No. 8	○	4	5
No. 9	○	4	5
No. 10	×	1	5
No. 11	○	5	1

## 合成例 8～14

ポリエステルAとポリエステルEにシリカを配合しなかった以外は、合成例1と同様に、ポリエステルA～Gを合成した。このポリエステルの組成は表1のポリエステルA～Gと同じである。

## 実験 12

両外層および中心層からなる3層の積層ポリエステル系フィルムNo. 12を製造した。中心層には、それぞれ別個に予備乾燥したポリエステルA、ポリエステルBおよびポリエステルDの各チップを表6に示す割合で混合し、この混合ポリエステルに紫外線カット剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「チヌビン（登録商標）326」）を、混合ポリエステルと紫外線カット剤の合計100質量%中、紫外線カット剤が1質量%となるように添加して用いた。また、両外層にも、中心層と同じ組成の、混合ポリエステルと紫外線カット剤の混合物を用いた。これらの混合ポリエステルチップを、Tダイを有する単軸押出機を用いて280℃で共押出し、その後キャストイングロールで急冷して、両外層の厚さがそれぞれ65μm、中心層の厚さが130μmの3層構造の未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを100℃で3秒間予熱した後、テンターで横方向（フィルム幅方向）に延伸した。延伸は、まず、77℃で4.75倍に延伸し（1段階目）、次いで77℃で5秒間、1段階目終了時のフィルム幅に対し3%緊張させ（熱固定）、次いで75℃で、熱固定終了時のフィルム幅の1.1倍に延伸（2段階目）して行った。次いで、2段階目の延伸終了時のフィルム幅に対し、1%の緊張をかけつつ冷却して、厚さ50 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ12.5 $\mu$ m、中心層の厚さが25 $\mu$ m）のポリエステル系フィルムNo. 12を得た。得られたフィルムの評価結果を表8に示す。

#### 実験13～19

ポリエステルチップの混合比、および紫外線カット剤の種類および添加量を表6に示すように変更した他は、実験12と同様にして、厚さ260 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ65 $\mu$ m、中心層の厚さが130 $\mu$ m）の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表7に示した条件に変更した以外は実験12と同様にして延伸を施し、厚さ50 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ12.5 $\mu$ m、中心層の厚さが25 $\mu$ m）のポリエステル系フィルムNo. 13～19を得た。なお、実験16で用いた「ボナソープ3901」は、オリエント化学社製の紫外線カット剤、実験17で用いた「ノバペックス（登録商標）U110」は、三菱化学社製の紫外線カット剤である。得られたフィルムの評価結果を表8に示す。

#### 実験20

ポリエステルチップの混合比を表6に示すように変更し、中心層、両外層のいずれにおいても紫外線カット剤を使用しない他は、実験12と同様にして、厚さ260 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ65 $\mu$ m、中心層の厚さが130 $\mu$ m）未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表7に示す条件に変更した他は、実験12と同様にして延伸を施し、厚さ50 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ12.5 $\mu$ m、中心層の厚さが25 $\mu$ m）のポリエステル系フィルムNo. 20を得た。得られたフィルムの評価結果を表8に示す。

#### 実験21

中心層、両外層のいずれにおいても、紫外線カット剤を使用しない他は、実験12と同様にして、厚さ200 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ50 $\mu$ m、中心層の厚さが100 $\mu$ m）の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表7に示す条件に変更した他は、実験12と同様にして延伸を施し、厚さ50 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ12.5 $\mu$ m、中心層の厚さが25 $\mu$ m）のポリエステル系フィルムNo. 21を得た。得られたフィルムの評価結果を表8に示す。

m) 未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表7に示す条件に変更した他は、実験12と同様にして延伸を施し、厚さ50 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ12.5 $\mu$ m、中心層の厚さが25 $\mu$ m）のポリエステル系フィルムNo. 21を得た。得られたフィルムの評価結果を表8に示す。

#### 実験22

紫外線カット剤を、平均粒径が0.25 $\mu$ mのTiO<sub>2</sub>（テイカ社製「JR600A」）に変更し、その添加量を表6に示すように変更した他は、実験12と同様にして、厚さ260 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ50 $\mu$ m、中心層の厚さが100 $\mu$ m）未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムに、実験12と同様にして延伸を施し、厚さ50 $\mu$ m（両外層の厚さがそれぞれ12.5 $\mu$ m、中心層の厚さが25 $\mu$ m）のポリエステル系フィルムNo. 22を得た。得られたフィルムの評価結果を表8に示す。

表6

フィルム No.	ポリエステル混合組成（質量部）							紫外線カット剤		
	A	B	C	D	E	F	G	品名	添加量（質量%）	
									中心層	両外層
No. 12	15	75	—	10	—	—	—	チヌビン326	1.0	1.0
No. 13	10	80	—	10	—	—	—	チヌビン326	0.5	0.5
No. 14	15	80	—	5	—	—	—	チヌビン326	1.0	1.0
No. 15	15	—	75	10	—	—	—	チヌビン326	1.0	1.0
No. 16	—	—	—	15	85	—	—	ボナソープ 3901	0.5	0.5
No. 17	15	—	—	—	—	85	—	ノバペックス U110	30	30
No. 18	15	—	75	—	—	—	10	チヌビン326	1.0	1.0
No. 19	15	75	—	10	—	—	—	チヌビン326	1.5	0
No. 20	40	—	50	10	—	—	—	—	0	0
No. 21	15	75	—	10	—	—	—	—	0	0
No. 22	15	75	—	10	—	—	—	TiO <sub>2</sub>	5	5

なお、ポリエステル系フィルムNo. 12～No. 22は、上記の通り、中心層と両外層のポリエステル混合組成は共通である。よって、表6の「ポリエステル混合組成」欄は、中心層と両外層の全ての層のポリエステル混合組成を示している。また、表6の紫外線カット剤添加量は、混合ポリエステルと紫外線カット剤との合計100質量%に対する量を示している。

表7

フィルム No.	延伸条件							
	延伸1段階目		熱固定			延伸2段階目		冷却時 の 緊張率 (%)
	倍率 (倍)	温度 (℃)	緊張率 (%)	温度 (℃)	時間 (秒)	倍率 (倍)	温度 (℃)	
No. 12	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 13	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 14	4.75	80	3	80	5	1.1	78	1
No. 15	4.75	78	0	—	—	1.1	78	0
No. 16	4.75	95	3	75	5	1.1	75	1
No. 17	4.75	80	3	75	5	1.1	75	1
No. 18	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 19	4.75	78	3	75	5	1.1	75	1
No. 20	4.75	84	0	—	—	1.1	77	0
No. 21	3.64	78	0	—	—	1.1	78	0
No. 22	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1

表7中、1段階目の延伸時の延伸倍率は、フィルム幅に対する比率、熱固定の際の緊張率は、1段階目の延伸後のフィルム幅に対する比率、2段階目の延伸時の延伸倍率は、熱固定後（熱固定を実施しない場合は1段階目延伸後）のフィルム幅に対する比率、冷却時の緊張率は、2段階目の延伸後のフィルム幅に対する比率である。また、フィルムNo. 15、20および21において、熱固定の緊張率「0%」は、熱固定工程を設けていないことを、冷却時の緊張率「0%」は、2段階目の延伸後、緊張をかけずにフィルムを冷却したことを意味する。

表 8

フィルム No.	熱収縮率 (%)			熱収縮率差 ΔX (%)	光線透過率 (%)		ヘーズ (%)	最大 熱収縮 応力値 (MPa)	収縮 仕上り性	厚み分布 (%)	溶融 比抵抗値 (×10 <sup>8</sup> Ω・cm)	ボトル径 変化率 (%)
	(A)	(B)			波長 380nm	波長 400nm						
		最大収縮 方向	直交方向									
No. 12	30	78	-1	10	2	30	9	12	○	0.8	0.32	6.0
No. 13	43	78	-3	11	13	51	9	12	○	0.9	0.27	6.1
No. 14	48	78	-3	11	3	30	11	14	○	0.7	0.31	5.9
No. 15	30	76	-2	15	2	31	9	8	○	1.3	0.32	6.7
No. 16	15	76	2	15	1.3	0.5	12	10	○	1.0	0.65	6.5
No. 17	13	76	-1	16	0	52	11	14	○	0.9	0.31	5.9
No. 18	42	77	1	11	2	30	10	11	○	1.1	0.41	6.3
No. 19	30	78	0	10	0	20	9	12	○	0.8	0.32	6.0
No. 20	20	70	1	30	81	82	7	5	×	2.0	0.55	10.2
No. 21	17	74	8	26	80	82	6	6	×	2.5	0.32	11.0
No. 22	28	77	-1	13	0	0	90	12	○	0.9	0.32	6.0

なお、表 8 中、光線透過率 (%) とヘーズ (%) は、以下の測定方法で測定した値であり、その他の特性は、前記した方法で評価した結果である。

(11) 光線透過率

フィルムを 38mm×13mm の形状に裁断し、ダブルビーム分光光度計 (株式会社日立製作所製「U-2001」) にこれらの裁断フィルムをセットし、所定波長 (380nm、400nm) の光線 (紫外線) 透過率を測定した。

(12) ヘーズ

積分球式光線透過率測定装置 (日本電飾工業株式会社製「1001DP」) を用い、JIS K 7105 に準じてフィルムのヘーズを測定した。

熱収縮性ポリエステル系フィルムロールについての実験結果

合成例 15 (ポリエステルの合成)

エステル化反応缶に、多価カルボン酸類としてジメチルテレフタレート (DMT) 100 モル%、多価アルコール類としてエチレングリコール (EG) 100 モル%を、多価カルボン酸類に対して 2.2 倍 (モル比) で仕込み、触媒として三酸化アンチモンを、多価カルボン酸類に対して 0.04 モル%、酢酸マグネシウム四水和物を形成されるポリエステルに対し Mg 原子換算で 81 ppm となるように、同時に仕込み、攪拌しながら 230℃ まで昇温し、エステル交換反応を 120 分常圧で行った。エステル交換反応の終了は、所定量のメタノールが留去したところとした。エステル交換反応終了後、トリメチルホスフェートを P 原子換算で形成されるポリエステルに対して 58 ppm となるように添加し、85 分かけて減圧しながら 280℃ まで温度上げ、熔融粘度が 7000 ポイズになるまで約 40 分重縮合反応を行ってポリエステル H を得た。このポリエステル H の固有粘度は 0.75 dl/g であった。重合後、得られたポリエステルの溶融状態で重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷し、その後、ストランドカッターでカットして、原料チップ H を得た。

なお、固有粘度は、チップ 0.1 g を精秤し、25 ml のフェノール/テトラクロロエタン = 3/2 (質量比) の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計で  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

で測定した値である。

### 合成例 16～23

合成例 15 と同様な方法により、表 9 に示す仕込み組成で、ポリエステル原料チップ I ～O を得た。なお、合成例 16 および 17 では、重合触媒として、三酸化アンチモンを Sb 原子がポリエステルに対して 160 ppm となるように用いて、ポリエステル I および J を得た。また、合成例 19 と 23 では、重合触媒としてチタニウムテトラブトキシドを、Ti 原子がポリエステルに対して 90 ppm となるように用いて、ポリエステル K とポリエステル O を得た。さらに合成例 21 では、重合触媒として酢酸コバルト四水和物を、Mg 原子がポリエステルに対して 20 ppm となるようにし、さらにチタニウムテトラブトキシドを、Ti 原子がポリエステルに対して 15 ppm となるように用いて、ポリエステル M を得た。合成例 20 と 22 では、重合触媒については合成例 15 と同様とした。チップ K とチップ O は同じポリエステルでチップのカット条件を変えたものである。チップ O が比較のための小さいチップである。また、表中、DMT、DMN、EG、NPG、BD、CHDM、PPG は、前記と同じ意味である。

### 実験 23

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 10 に示したように、チップ H を 15 質量%、チップ I を 75 質量% および 10 質量% のチップ K を、押出機直上のホッパに、定量スクリュウフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ 260 μm の未延伸フィルムを得た。最も使用量の多いチップ I に対する形状差 (%) を表 10 に併せて示した。ホッパは、原料チップが 150 kg 入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1 時間あたり 450 kg であった。また、ホッパの傾斜角は 70° であった。

上記未延伸フィルムを 100℃で 3 秒間予熱した後、テンターで横方向に 77℃で 4.75 倍延伸（1 段階目）し、次いで 77℃で 5 秒間、1 段階目終了時のフィルム幅に対して 3% 緊張させ（熱固定）、次いで 75℃で、熱固定終了時のフィルム幅の 1.1 倍に延伸（2 段階目）した。次いで、2 段階目の延伸終了時のフィルム幅に対し、1% の緊張をかけつつ冷却して、厚さ 50 μm のポリエステル系フィルムを長さ 1000 m 以上に亘って連続的

に製膜し、ロールNo. 23に捲き取った。ここで、実験23においては、フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度 $\pm 0.8^{\circ}\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内であった。なお、フィルムの表面温度は、赤外式の非接触表面温度計を用いて測定した(以下の実験でも同じ)。得られたフィルムロールの評価結果を表12～14に示す。

#### 実験24

使用したチップの種類と量を表10に示したように変え、傾斜角が $75^{\circ}$ であるホッパを用い、延伸条件を表11に示したように変えた以外は実験23と同様にして、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールNo. 24を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表12～14に示す。

#### 実験25～29

使用したチップの種類と量を表10に示したように変え、延伸条件を表11に示したように変えた以外は実験23と同様にして、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールNo. 25～29を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表12～14に示す。

#### 実験30

両外層および中心層からなる3層の積層ポリエステル系フィルムロールNo. 30を製膜した。中心層には、それぞれ別個に予備乾燥したポリエステルHのチップを15質量%、ポリエステルJのチップを75質量%、ポリエステルKのチップを10質量%の割合で混合して用いた。また、両外層には、それぞれ別個に予備乾燥したポリエステルHのチップを15質量%、ポリエステルMのチップを85質量%の割合で混合して用いた。これらの混合ポリエステルチップを、Tダイを有する単軸押出機を用いて $280^{\circ}\text{C}$ で共押出し、その後キャストイングロールで急冷して、両外層の厚さがそれぞれ $65\mu\text{m}$ 、中心層の厚さが $130\mu\text{m}$ の3層構造の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表11に示す条件に変更した他は、実験23と同様にして延伸を行い、厚さ $50\mu\text{m}$ (両外層の厚さがそれぞれ $12.5\mu\text{m}$ 、中心層の厚さが $25\mu\text{m}$ )の積層ポリエステル系フィルムロールNo. 30を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表12、14に示す。

#### 実験31



表10に示した配合、すなわち、チップH40質量%、チップJ50質量%、チップK10質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを3個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目（最終ホッパ）の各ホッパへと移動させたこと以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 $\mu$ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムが1000m巻回された熱収縮性フィルムロールNo. 31を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表12～14に示す。

### 実験32

実験23と同様にして厚さ200 $\mu$ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に78℃で3.64倍延伸（1段階目）し、次いで78℃で、1段階目終了時のフィルム幅に対して1.1倍に延伸（2段階目）して、厚さ50 $\mu$ mのポリエステル系フィルムを長さ1000m以上に亘って連続的に製膜し、ロールNo. 32に捲き取った。この実験32においては、フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅が、予熱工程で平均温度 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ の範囲内であった。得られたフィルムロールの評価結果を表12～14に示す。

### 実験33

表10に示した配合、すなわち、チップH15質量%、チップI75質量%、チップO10質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを3個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目（最終ホッパ）の各ホッパへと移動させたこと以外は、実験23と同様にして、厚さ50 $\mu$ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムが1000m巻回された熱収縮性フィルムロールNo. 33を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表12～14に示す。

なお、フィルムロールの評価方法は、以下の通りである。

#### （13）定常領域の確認と試料切り出し部の設定

上記各実験で得られた長さ1000mのフィルムが巻回されたフィルムロールについて、

フィルムの第2端部（巻き終り部）から20m間隔で5点試料を切出し、フィルムの第1端部（巻き始め部）から200m内側の部分から前記第1端部に向けて20m間隔で5点の試料を切出し、これら試料の最大収縮方向の熱収縮率を測定した。各試料の熱収縮率は、20%以内の幅に収まっていた。しかもフィルムの製造中、製造・延伸工程は安定していた。従って各フィルムロールは、フィルムの全長に亘って定常領域に該当していることが確認された。

また下記の各測定においては、1番目の試料切り出し部をフィルムの第2端部（巻き終わりから0m）とし、最終の試料切り出し部は、フィルムの第1端部（巻き始めから0m）とし、全部で11箇所の試料切り出し部から試料を採取した。各物性測定においては特に断らない限り、各試料切り出し部から10個の試料を切り出し、各試料切り出し部における10個の試料の物性の平均値を、その切り出し部における試料の物性値とした。

#### （14）熱収縮率

上記各試料切り出し部でフィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、下記（a）、（b）および（c）の温度の温水中に、無荷重状態で5秒浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に10秒浸漬させ、水中から引き出して試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求める。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

ここで、（a）：75℃±0.5℃、（b）：85℃±0.5℃、（c）：95±0.5℃である。最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向、最大収縮方向に直交する方向を直交方向とする。上記（b）の温度では、全てのフィルムにおける熱収縮率の平均値と最大値と最小値を表12に示した。また、フィルムNo. 24、31、33については（a）と（c）の温度についても熱収縮率の平均値と最大値と最小値を表13に示した。他のフィルムについての熱収縮率は、全ての試料の平均値のみを表12と表14に示した。

#### （15）熱収縮率差ΔX

各試料切り出し部から切り出した試料について、前記（2）に記載した方法で、熱収縮率差ΔX（%）を算出し、全ての試料についての平均値を表12と14に示した。

#### （16）最大熱収縮応力値

各試料切り出し部から切り出した試料について、前記（４）に記載した方法で、最大熱収縮応力値を算出し、全ての試料についての最大熱収縮応力値の平均値を表１２と１４に示した。

#### （１７）厚み分布

各試料切り出し部から切り出した試料について、前記（５）に記載した方法で、厚み分布を算出した後、１０本の試験片の厚み分布の平均値をその切り出し部におけるフィルムの厚み分布とし、全ての切り出し部における厚み分布の平均値を表１４に示した。

#### （１８）溶融比抵抗値

各試料切り出し部から切り出した試料について、前記（６）に記載した方法で溶融比抵抗値を算出した。表１４には、全ての切り出し部における溶融比抵抗値の平均値を示した。

#### （１９）収縮仕上り性

前記（７）に記載した方法で円筒状ラベルを作成する。各試料切り出し部毎に、円筒状ラベルを５個作成した。以下は、前記（７）に記載の通りラベルを収縮させ、収縮仕上りの程度を目視で２段階評価し、結果を表１４に示した。基準は、○：シワ、飛び上がり、収縮不足が、どのラベルにも発生なし、×：シワ、飛び上がり、または収縮不足が１個以上のラベルに発生、とした。

#### （２０）容器補強効果（ボトル径変化率）

前記（８）に記載した方法で円筒状ラベルを作成した。以下は、前記（８）に記載の通り、ラベルを収縮させ、ラベル被覆ボトルの側面中央部に荷重をかけ、前記式によってボトル径変化率（％）を求めた。表には、全ての試料のボトル径変化率の平均値を示した。

表 9

ポリエステル	仕込み組成							形状 (平均値) (mm)		
	多価カルボン酸類 (モル%)			多価アルコール類 (モル%)				断面長径	断面短径	チップ長さ
	DMT	DMN	EG	NPG	BD	CHDM	PPG			
H	100	—	100	—	—	—	—	3.9	2.6	3.8
I	100	—	60	40	—	—	—	3.5	2.6	4.1
J	100	—	70	30	—	—	—	3.4	2.7	4.1
K	100	—	—	—	100	—	—	3.6	2.9	3.6
L	—	100	100	—	—	—	—	3.8	2.6	3.8
M	100	—	70	—	—	30	—	3.5	2.6	4.0
N	100	—	—	—	—	—	100	3.6	2.8	3.6
O	100	—	—	—	100	—	—	2.7	2.0	3.2

表 10

フィルム ロール No.	層構成	ポリエステル混合組成 (質量%)								原料チップの平均形状差 (%)		
		H	I	J	K	L	M	N	O	断面長径	断面短径	チップ長さ
No. 23	単層	15	75	—	10	—	—	—	—	11.4	11.5	—12.2
No. 24	単層	10	80	—	10	—	—	—	—	11.4	11.5	—12.2
No. 25	単層	15	80	—	5	—	—	—	—	11.4	11.5	—12.2
No. 26	単層	15	—	75	10	—	—	—	—	14.7	7.4	—12.2
No. 27	単層	—	—	—	15	85	—	—	—	—5.3	11.5	—5.3
No. 28	単層	15	—	—	—	—	85	—	—	11.4	0	—5.0
No. 29	単層	15	—	75	—	—	—	10	—	11.4	7.7	12.2
No. 30	3層 中心層	15	—	75	10	—	—	—	—	14.7	7.4	—12.2
	積層 両外層	15	—	—	—	—	85	—	—	11.4	0	—5.0
No. 31	単層	40	—	50	10	—	—	—	—	11.4	11.5	—12.2
No. 32	単層	15	75	—	10	—	—	—	—	11.4	11.5	—12.2
No. 33	単層	15	75	—	—	—	—	—	10	21.0	21.5	21.0

表 1 1

フィルム ロール No.	ホッパ の 傾斜角 (°)	延伸条件							
		延伸 1 段階目		熱固定			延伸 2 段階目		冷却時 の緊張 率 (%)
		倍率 (倍)	温度 (°C)	緊張率 (%)	温度 (°C)	時間 (秒)	倍率 (倍)	温度 (°C)	
No. 23	70	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 24	75	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 25	70	4.75	80	3	80	5	1.1	78	1
No. 26	70	4.75	78	0	—	—	1.1	78	0
No. 27	70	4.75	95	3	75	5	1.1	75	1
No. 28	70	4.75	80	3	75	5	1.1	75	1
No. 29	70	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1
No. 30	70	4.75	78	3	75	5	1.1	75	1
No. 31	60	4.75	84	0	—	—	1.1	77	0
No. 32	70	3.64	78	0	—	—	1.1	78	0
No. 33	60	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1

表 1 2

フィルム ロール No.	熱収縮率 (%)				熱収縮率 (b) 最大収縮方向 (%)				
	(a)70℃ 最大収縮 方向	(b)85℃		(c)95℃ でのΔX	平均値 (Q)	最大値 (Rmax)	最小値 (Rmin)	Rmax-Q	Rmin-Q
		最大収縮 方向	直交方向						
No. 23	30	78	-1	10	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0
No. 24	43	78	-3	11	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0
No. 25	48	78	-3	11	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0
No. 26	30	76	-2	15	76.3	77.5	75.3	1.2	1.0
No. 27	15	76	2	15	76.0	77.3	75.3	1.3	0.7
No. 28	13	76	-1	16	76.0	77.0	75.3	1.0	0.7
No. 29	42	77	1	11	77.0	78.0	76.0	1.0	1.0
No. 30	45	78	0	10	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0
No. 31	20	69	1	30	68.8	74.3	61.8	5.5	7.0
No. 32	17	69	8	26	69.2	74.5	63.0	5.3	6.2
No. 33	31	78	-1	11	78.0	79.0	72.5	1.0	5.5

表 13

フィルム ロール No.	熱収縮率 (a) 最大収縮方向 (%)					熱収縮率差 $\Delta X$ (c) (%)				
	平均値 (Q)	最大値 (Rmax)	最小値 (Rmin)	Rmax-Q	Rmin-Q	平均値 (Q)	最大値 (Rmax)	最小値 (Rmin)	Rmax-Q	Rmin-Q
No. 24	43.0	45.5	40.0	2.5	3.0	11.0	12.0	10.0	1.0	1.0
No. 31	20.0	26.0	13.5	6.0	6.5	30.0	36.0	26.5	6.0	6.5
No. 33	31.0	36.5	24.0	5.5	6.0	11.0	21.0	10.0	10.0	1.0



表 1 4

フィルム ロール No.	最大 熱収縮 応力値 (MPa)	収縮 仕上り性	厚み分布 (%)	溶融 比抵抗値 ( $\times 10^8$ $\Omega \cdot \text{cm}$ )	ボトル径 変化率 (%)
No. 23	12	○	0.8	0.32	6.0
No. 24	12	○	0.9	0.27	6.1
No. 25	14	○	0.7	0.31	5.9
No. 26	8	○	1.3	0.32	6.7
No. 27	10	○	1.0	0.65	6.5
No. 28	14	○	0.9	0.31	5.9
No. 29	11	○	1.1	0.41	6.3
No. 30	12	○	1.0	0.32	6.0
No. 31	5	×	2.0	0.55	10.2
No. 32	4	×	2.5	0.32	11.0
No. 33	12	×	1.5	0.32	10.2

表 1 2～表 1 4 から明らかなように、傾斜角の小さいホッパを複数経由させたり、比較例用の小さいチップ H を用いて長尺フィルムを製造したフィルムロール No. 31 と 33 では、原料偏析が起こり、熱収縮率がばらついていることがわかる。その結果、収縮仕上がり性で不良が発生していた。また延伸工程での温度制御を厳密に行わなかったフィルムロール No. 32 においても、熱収縮率のばらつきが見られた。一方、本発明実施例（フィルムロール No. 23～30）では、サイズのそろったチップを使用したため、原料偏析が起こらず、熱収縮特性のばらつきは認められず、各物性値も良好であった。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 下記要件 (A) ~ (E)

(A) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が10～50%、

(B) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が75%以上、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が10%以下、

(C) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料、および最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを10 cm×10 cmの正形状に切り取った試料について、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、それぞれ  $X_0$  (%)、 $X_{10}$  (%) とするとき、下式で示される熱収縮率差  $\Delta X$  (%) が10～20%、

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

(D) 3次元表面粗さ  $S_{\Delta a}$  が0.008～0.04、

(E) 3次元表面粗さ  $SR_z$  が0.6～1.5  $\mu m$ 、

を満足するものであることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## 2. 下記要件 (A) ~ (C)、(F)、(G)

(A) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が10～50%、

(B) 10 cm×10 cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が75%以上、最大収縮方向に直交する

方向の熱収縮率が10%以下、

(C) 10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料、および最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを10cm×10cmの正形状に切り取った試料について、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、それぞれ $X_0$  (%)、 $X_{10}$  (%) とするとき、下式で示される熱収縮率差 $\Delta X$  (%) が10～20%、

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

(F) 波長380nmの光線透過率が20%以下、且つ波長400nmの光線透過率が60%以下、

(G) ヘーズが15%以下

を満足するものである熱収縮性ポリエステル系フィルム。

3. 長さ1000～6000mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮ポリエステル系フィルムが、下記要件(a)～(c)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(a) 上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が10～50%である、

(b) 要件(a)における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cmの正形状の各試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が75%以上であり、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率が10%以下である、

(c) 要件(a)における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cm

の正形状の各試料と、要件（a）における各試料切り出し部から別途切り出された 25 cm×25 cmの正形状の切り出し片を最大収縮方向に 10%熱収縮させた後に 10 cm×10 cmの正形状に切り取った各試料とについて、95℃の温水中に 5 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、それぞれ  $X_0$ （%）、 $X_{10}$ （%）とすると、全ての試料切り出し部における下式で示される熱収縮率差  $\Delta X$ （%）が 10～20%の範囲に収まっている。

$$\Delta X = X_0 - X_{10}$$

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015859

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18//C08L67:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, C08L67/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-331581 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 November, 2002 (19.11.02), Claims; page 8; table 2 (Family: none)	1-3
Y	JP 2003-165157 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 June, 2003 (10.06.03), Claims; page 9, Par. No. [0074]; page 10, Par. Nos. [0078] to [0081]; page 12, Par. Nos. [0105] to [0106] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 December, 2004 (10.12.04)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015859

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002/087853 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 07 November, 2002 (07.11.02), Claims; page 17, line 1 to page 20, line 23 & EP 1391268 A1 Page 9, Par. No. [0063] to page 11, Par. No. [0077] & JP 2003-170494 A & AU 2002253621 A1 & CA 2406523 A1 & CN 1462233 A & KR 2004002375 A & US 2003/0165658 A1	1-3
P,A	WO 2003/091004 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims & JP 2004-002828 A & AU 2003231443 A1	1-3
P,A	JP 2004-058383 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims; page 9; Fig. 1	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J5/18 // C08L67:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J5/18 C08L67/00.

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-331581 A (東洋紡績株式会社) 2002. 11. 19, 特許請求の範囲, 第8頁表2 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P 2003-165157 A (東洋紡績株式会社) 2003. 06. 10, 特許請求の範囲, 第9頁【0074】, 第10頁【0 078】-【0081】, 第12頁【0105】-【0106】 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2002/087853 A1 (東洋紡績株式会社) 200 2. 11. 07, 特許請求の範囲, 第17頁第1行-第20頁第2 3行&EP 1391288 A1, 第9頁 [0063] -第11頁 [0077] &JP 2003-170494 A&AU 2002 253621 A1&CA 2406523 A1&CN 14622 33 A&KR 2004002375 A&US 2003/016 5658 A1	1-3
PA	WO 2003/091004 A1 (東洋紡績株式会社) 200 3. 11. 06, 特許請求の範囲&JP 2004-002828 A&AU 2003231443 A1	1-3
PA	JP 2004-058383 A (三菱樹脂株式会社) 2004. 02. 26, 特許請求の範囲, 第9頁図1	1-3